

Entwicklung und Analyse eines neuen auf FRET basierten Lichtsammelsystems

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Marcel Maximilian Willich
aus Braunschweig

1. Referent: Professor Dr. Peter Jomo Walla
2. Referent: Professor Dr. Christoph Jacob
eingereicht am: 22.06.2021
mündliche Prüfung (Disputation) am: 17.09.2021

Druckjahr 2021

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

M. M. Willich, L. Wegener, J. Vornweg, M. Hohgardt, J. Nowak, M. Wolter, C. R. Jacob, P. J. Walla, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2020**, DOI 10.1073/pnas.2019198117.

Inhaltsverzeichnis

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Zusammenfassung	III
Abstract	V
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theorie	3
2.1 Sonnenenergie	3
2.2 Lichtsammelsysteme	8
2.2.1 Grundlagen der Photosynthese	8
2.2.2 Photovoltaikzelle	9
2.3 Wechselwirkung von Licht und Materie	13
2.4 Förster-Resonanzenergietransfer	16
2.5 Lumineszierender Solarkonzentrator	18
2.5.1 Funktionsweise und Vorteile	18
2.5.2 Verlustprozesse	22
2.5.3 Minimierung der Verluste	27
2.5.4 Luminophore	32
2.5.5 Die Polymermatrix	37
2.6 Analysemethoden	41
2.6.1 Fluoreszenzanisotropie	41
2.6.2 Ultrakurzzeitspektroskopie	43
2.6.3 Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie	44
2.6.4 Goniophotometrie	44
3 Experimenteller Teil	45
3.1 Folienherstellung und Folienpräparation	45
3.2 Spektroskopiemessungen	47
3.3 Pump-Probe Messungen	48
3.4 Messungen mittels Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie	51
3.5 Winkelabhängige Absolutleistungsmessungen	52
4 Ergebnisse und Diskussion	53
4.1 Farbstoffscreening	53
4.2 Identifizierung der Ausrichtbarkeit von Luminophoren in der Hostmatrix	57

4.3	Polymeranalyse	61
4.4	Charakterisierung des Donor-Akzeptor-Systems Solvent Green 7 / Rhoda- min 123	65
4.5	Vergleich zwischen den Systemen SG7/Rho123 und C1/C6	82
5	Fazit und Ausblick	85
	Abbildungsverzeichnis	92
	Tabellenverzeichnis	93
	Literatur	94
	Anhang	105
	Danksagung	113
	Curriculum Vitae	114

Zusammenfassung

Auf der Grundlage des Prinzips der Lichtsammlung mit Hilfe einer farbstoffdotierten Polymerfolie, welche zufällig orientierte Donormoleküle und ausgerichtete Akzeptormoleküle aufweist, wurde ein neuer sogenannter Lumineszierender Solarkonzentrator (engl. *luminescent solar concentrator*) (LSC) hergestellt, der deutlich mehr Energie aus der Sonnenstrahlung umwandeln kann als bisher bekannte analoge Systeme. Dabei wird durch die zufällig orientierten Donormoleküle einfallendes Sonnenlicht aus jedem Einfallswinkel absorbiert. Nach einem Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) von den Donormolekülen auf die Akzeptormoleküle emittieren Letztere in einem für die Totalreflektion (TIR) günstigen Winkel, sodass das Emissionslicht in der Polymermatrix eingeschlossen ist und auf die seitlich am LSC befestigte Photovoltaikzelle (PV-Zelle) gelenkt wird. Der LSC ermöglicht neben der Nutzung von direktem Sonnenlicht auch die effiziente Nutzung von diffusem Licht.

Um ein passendes Farbstoffsystem für einen solchen LSC ausfindig zu machen, wurde ein umfangreiches Farbstoffscreening durchgeführt. Dabei wurden die in der Polymermatrix eingebetteten Farbstoffe mittels Fluoreszenzanisotropiemessungen auf ihre Ausrichtung im Polymer in Folge einer mechanischen Verstreckung untersucht. Aus den erhaltenen Ergebnissen konnte eine Relation zwischen der Ausrichtbarkeit von Farbstoffen in einer Polymermatrix und ihrer Molekülstruktur aufgestellt werden. Dieses Erkenntnis soll in Zukunft dabei helfen potentielle Farbstoffsysteme in einer LSC-Anwendung auf Grundlage der Molekülstruktur im Voraus zu erkennen.

In diesem Rahmen wurde ein neues Farbstoffsystem gefunden, welches Licht in einem Bereich absorbiert, in dem das Solarspektrum sein Intensitätsmaximum besitzt, sodass ein Vielfaches an Energie der Sonnenstrahlung im Vergleich zu anderen Systemen genutzt werden kann. Die Konzentration der beiden Farbstoffe wurde solange variiert bis die optimalen Absolutkonzentrationen und das optimale Konzentrationsverhältnis erhalten wurde. Es liegt ein Donorüberschuss vor um eine möglichst vollständige Lichtsammlung durch die Donormoleküle zu erreichen und dennoch die Reabsorptionsverluste gering zu halten. Die Ergebnisse der Fluoreszenzpolarisations-Einzelmolekül-Mikroskopie, der Fluoreszenzanisotropiemessungen und der winkelabhängigen Absolutleistungsmessungen zeigen eine eindeutige Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der Akzeptormoleküle. Des Weiteren wurde das System mittels Ultrakurzzeitspektroskopie analysiert. Dabei wurde eine Zeitkonstante von $\tau_{nD \rightarrow A} \approx 2 - 15$ ps für den Energietransferprozess vom nächsten Donormolekül auf ein Akzeptormolekül und eine Zeitkonstante von $\tau_{Donorpool \rightarrow A} \approx 100 - 200$ ps für den zuvor ablaufenden Prozess der Energiemigration innerhalb des Donorpools und der Dipolmomentorientierung erhalten. Außerdem wurden polarisationsabhängige Pump-Probe-Messungen durchgeführt, aus denen unterschiedliche Kinetikverläufe hervorgehen. Je nach Polarisation des Pump-Strahls können einzelne Energietransferprozesse übersprun-

gen werden, was einen schnelleren Kinetikverlauf mit steilerem Anstieg zur Folge hat.

Abstract

Based on the principle of light harvesting with dye-doped polymer foils, which contain randomly oriented donor molecules and aligned acceptor molecules, a new so called LSC is manufactured, which can convert much more energy from the solar radiation than other known analogous systems. Incident sunlight from every angle is absorbed due to the randomly oriented donor molecules. After the FRET process from a donor molecule on an acceptor molecule is completed, the acceptor molecules emit in an angle, which is advantageous for the TIR, so that the emission light is trapped in the polymer matrix and is directed to the photovoltaic cell at the side of the LSC. In addition to the use of direct light the LSC also enables the efficient use of diffuse light.

An extensive dye screening is performed to find a suitable dye system. Therefore, the embedded dyes are examined for their alignment in the polymer as a result of mechanical stretching with fluorescence anisotropy measurements. The results lead to a relation between the alignability of dyes in a polymer matrix and their molecular structure. This knowledge should help in the future to predict potential dye systems for LSC applications based on their molecular structure.

A new dye system has been found, which absorbs light in a region, where the solar spectrum has its maximum intensity, so that a multiple amount of energy of the solar radiation can be used compared to other systems. The concentration of both dyes are varied until the best total concentration as well as the best concentration ratio is known. An excess of donor molecules leads to a complete light harvesting and also minimized reabsorption losses. The results of the single-molecule fluorescence polarization microscopy, the fluorescence anisotropy and the angle-dependent absolute power measurements show a clear alignment of the acceptor transition dipole moments. The system is further analysed by using ultrafast time-resolved pump-probe spectroscopy. A timescale of $\tau_{nD \rightarrow A} \approx 2 - 15$ ps for the energy transfer process from the nearest donor molecules to the acceptor molecules and a timescale of $\tau_{Donorpool \rightarrow A} \approx 100 - 200$ ps for the previous process of donor pool energy migration and the dipole moment reorientation are received. Moreover, polarized pump-probe measurements are performed, which are showing different kinetics. Some steps of the energy transfer process can be skipped dependent on the polarization of the pump beam, so that a faster kinetic with a steep increase is obtained.

Abkürzungsverzeichnis

ACQ *aggregation-caused-quenching*

ADP Adenosindiphosphat

AIE *aggregation-induced emission*

AM *air mass*

ATP Adenosintriphosphat

BB *black body*

BBO-Kristall Bariumborat-Kristall

CdTe Cadmiumtellurid

CO₂ Kohlenstoffdioxid

CPV *concentrator photovoltaics*

DMSO Dimethylsulfoxid

EQE (Externe Quantenausbeute (engl. *External Quantum Efficiency*))

FF Füllfaktor

FQY Fluoreszenzquantenausbeute (engl. *fluorescence quantum yield*)

FRET Förster-Resonanzenergietransfer

FunDiLight-System *funneling diffuse-light re-directioning-System*

FWHM *full width at half maximum*

GaAs Galliumarsenid

GaInAs Indiumgalliumarsenid

GaInAsP Indiumgalliumarsenidphosphid

IC Innere Umwandlung (engl. *Internal Conversion*)

InGaP Indium-Gallium-Phosphid

InP Indiumphosphid

ISC *Intersystem Crossing*

I_{sc} Kurzschlussstrom (engl. *short-circuit current*)

LSC Lumineszierender Solarkonzentrator (engl. *luminescent solar concentrator*)

NA Numerische Apertur

NADP⁺ Nicotinamidadenindinukleotidphosphat (oxidiert)

NADPH/H⁺ Nicotinamidadenindinukleotidphosphat (reduziert)

NIR Nahinfrarot

OLEDs *organic light emitting diodes*

PC Polycarbonat

PCE *power conversion efficiency*

PMMA Polymethylmethacrylat

PPC Polypropylencarbonat

PS Polystyrol

PSI Photosystem I

PSII Photosystem II

PVA Polyvinylalkohol

PV-Zelle Photovoltaikzelle

PV-Zellen Photovoltaikzellen

QDs Quantum-Dots

SAN Styrol-Acrylnitril-Copolymer

SEBS Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol

Si Silizium

THF Tetrahydrofuran

TIR Totalreflektion

UV-Bereich Ultraviolettstrahlungsbereich

V_{oc} Leerlaufspannung (engl. *open-circuit voltage*)

1 Einleitung und Motivation

Der LSC stellt eine Alternative zu der konventionellen *concentrator photovoltaics* (CPV) im Bereich von künstlichen Lichtsammelsystemen dar. Dabei wird das Licht durch optische Bauteile gesammelt, während bei den CPV mechanische Lichtwegnachverfolgungssysteme notwendig sind.^[1,2] Des Weiteren weisen LSC den Vorteil auf, dass sie neben dem direkten Sonnenlicht auch diffuses Licht nutzen können und sie unterliegen im Vergleich zu Silizium-Solarzellen nicht der Shockley-Queisser-Grenze (siehe Kapitel 2.2.2).^[3–5]

Der LSC besteht aus einer transparenten Polymermatrix mit eingebetteten Luminophoren und einer am Rand angebrachten PV-Zelle (siehe Kapitel 2.5.1). Die Luminophore absorbieren das Sonnenlicht. Das emittierte Fluoreszenzlicht bleibt durch TIR in der Polymermatrix enthalten und wird somit auf die seitlich angebrachte PV-Zelle gelenkt.^[6–8] Eine hohe Luminophorkonzentration führt zu nahezu vollständiger Absorption des Sonnenlichts. Es birgt aber auch die Probleme der Reabsorptionsverluste und des Quenchings durch Aggregatbildung.^[7,8] Die Photoselektion führt zu einer begünstigten Anregung von Molekülen deren Übergangsdipolmoment parallel zum elektrischen Feldvektor des einfallenden Lichts liegt. Aufgrund der Lichtbrechung wird vor allem vertikal einfallendes Licht absorbiert, während schräg einfallendes Licht zum Teil an der Oberfläche des Wellenführers reflektiert wird. Die somit vorzugsweise horizontal liegenden angeregten Luminophore emittieren Licht in einem Winkel, der nicht der TIR unterliegt und somit aus der Polymermatrix austritt. Dieser Hauptverlustprozess wird als Verlustkegel bezeichnet bei dem 30% des Emissionslichts die Matrix verlässt (siehe Kapitel 2.5.2).^[7] Um diesem Verlust entgegenzuwirken können wellenlängenselektive Spiegel ober- und unterhalb der Polymermatrix angebracht werden. Diese führen dazu, dass das Sonnenlicht in die Matrix eindringen kann, während das emittierte Licht dagegen an den Spiegeln winkelnunabhängig reflektiert wird und somit in der Polymermatrix eingeschlossen ist (siehe Kapitel 2.5.3).^[7,9–13] Eine weitere Methode zur Minimierung des Verlustkegels ist die mechanische Ausrichtung der Luminophore, sodass ein Großteil des Emissionslichts in Winkeln abgestrahlt wird, die der TIR unterliegen.^[7,14–16] Damit verbunden ist allerdings eine anisotrope Absorption des Lichts, sodass einige Einfallswinkel ungünstiger sind als andere. Eine Erhöhung der Absorptionsintensität durch eine Konzentrationserhöhung ist mit steigenden Reabsorptionsverlusten verbunden. Daher wird ein System benötigt, welches eine nahezu vollständige Absorption des Sonnenlichts bei minimalem Verlustkegel und minimalen Reabsorptionsverlusten aufweist und zudem stabil gegenüber äußeren Einflüssen (Wärme, Licht, Luft) und kosteneffizient ist (siehe Kapitel 2.5.3).

Ein solches System wird 2018 von Pieper et al. beschrieben.^[17] Dabei werden zwei Luminophore in die Polymermatrix aus Polyvinylalkohol (PVA) eingebettet. Durch FRET ist eine Energieübertragung zwischen einem Donor- und einem Akzeptormolekül möglich. Eine mechanische Verstreckung der Polymermatrix hat eine Ausrichtung des Akzeptor-

farbstoffs zur Folge, während der Donorfarbstoff weiterhin eine zufällige Orientierung aufweist. Somit zeigt der Donor eine isotrope Absorptionscharakteristik, sodass dieser Licht aus jedem Einfallswinkel effizient aufnehmen und nutzen kann. Nach dem Energietransfer nach Förster vom Donor auf den Akzeptor kann letzterer aufgrund seiner Ausrichtung das Emissionslicht effizient auf die PV-Zelle lenken. Auf diese Weise wird das Problem des Verlustkegels minimiert. Durch einen Konzentrationsüberschuss des Donors werden zudem die Reabsorptionsverluste gering gehalten (siehe Kapitel 2.5.3).

Als Bestandteil dieser Arbeit soll ein neues auf FRET basiertes LSC-System gefunden werden, welches die Energie des Sonnenlichts effizienter nutzt und nach Möglichkeit einen anderen Spektralbereich des sichtbaren Lichts abdeckt, sodass eine Anwendung im Rahmen eines Tandem-LSC denkbar ist.

Zwar beschreibt Pieper et al. die Ausrichtbarkeit von wenigen Luminophoren in einer Polymermatrix durch mechanische Verstreckung, allerdings ist der Grund für die Ausrichtung genauso unbekannt, wie das Wissen darüber, welche weiteren Luminophore nach der mechanischen Verstreckung eine Ausrichtung erfahren können. Aus diesem Grund soll als weiter Bestandteil dieser Arbeit ein umfangreiches Farbstoffscreening durchgeführt werden, sodass weitere ausrichtbare Luminophore gefunden werden und ein Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur eines Luminophors und dessen Ausrichtbarkeit im Zuge einer mechanischen Verstreckung aufgestellt werden kann. Dieser Zusammenhang soll es erleichtern in Zukunft geeignete Moleküle für weitere LSC-Anwendungen anhand der Molekülstruktur ausfindig zu machen.

2 Theorie

2.1 Sonnenenergie

Mit dem Beginn der industriellen Revolution im 19. Jahrhundert werden die Probleme der Ressourcenknappheit und des Treibhauseffektes verbunden. Die Verbrennung von fossilen Rohstoffen führt zum Anstieg des CO₂-Haushaltes. Dieses hat wiederum den Treibhauseffekt zur Folge, aus der die Erderwärmung resultiert, welche zur Verkleinerung von Gletschern, dem Schmelzen des Eises am Nordpol und extremen Wetterphänomenen, wie Hurrikans oder Dürreperioden, führt. Bei weiterhin steigenden Temperaturen wird mit einem erheblichen Anstieg des Meeresspiegels sowie weiteren klimatischen Auswirkungen gerechnet. Daher geht der Energiewandel weg von fossilen Brennstoffen, wie Erdgas, Kohle und Erdöl, hin zu erneuerbaren Energien. Eine der primären Energiequellen ist dabei die Solarstrahlung. Diese kann durch direkte Strahlung mit Photovoltaik, thermischen Kollektoren und Kraftwerken oder durch Biomasseproduktion, Wellenbewegungs-, Atmosphärenbewegungs- und Verdunstungsprozessen nutzbar gemacht werden. Die erneuerbaren Energien bieten dabei die Vorteile, dass unerschöpfliche Ressourcen zur Verfügung stehen, der Einsatz eine sehr geringe Emission aufweist und lediglich geringe Umweltauswirkungen und Gefährdungen resultieren. Demgegenüber stehen allerdings auch Nachteile. So werden große Flächen benötigt um Energie zu sammeln (z.B. für Kraftwerke oder Photovoltaikanlagen). Außerdem entstehen häufig hohe Investitionskosten durch hohen Materialeinsatz und es liegt ein schwankendes Energieangebot vor. Letzteres resultiert beispielsweise bei Photovoltaikanlagen durch begrenzte Sonneneinstrahlung durch Wolken oder bei Windkraftwerken durch Windstille.^[18,19]

Wie die nachstehende Abbildung 1 auf Seite 4 zeigt, stellen erneuerbare Energien einen Großteil der Bruttostromerzeugung in Deutschland dar. So decken diese mit 243 Milliarden Kilowattstunden 39,7 % der Bruttostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2019 ab. Die Photovoltaik liefert dabei einen Anteil von knapp 46 Milliarden Kilowattstunden und somit 7,6 % der deutschen Bruttostromerzeugung.^[20]

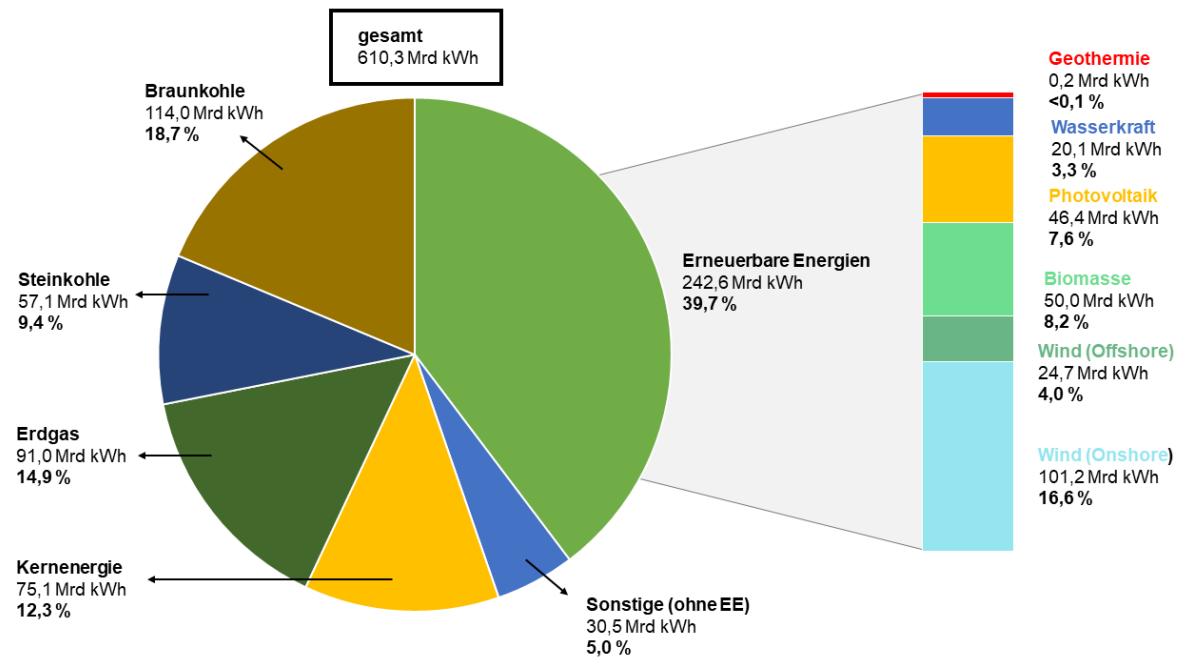


Abbildung 1: Zusammensetzung der deutschen Bruttostromerzeugung im Jahr 2019. Die Darstellung ist frei nach einer Statistik der Agentur für Erneuerbare Energien angefertigt.^[20]

Die wachsende Bedeutung der Photovoltaik kann auch aus der Abbildung 2 erkannt werden, welche den prozentualen Anteil dieser am Stromverbrauch in Deutschland von 2002 bis 2020 zeigt. Während die Photovoltaik im Jahr 2002 mit einem Anteil von 0 % noch keine Rolle gespielt hat, ist mittlerweile ein deutlicher Anstieg auf über 8,9 % im Jahr 2020 zu vernehmen.^[21]

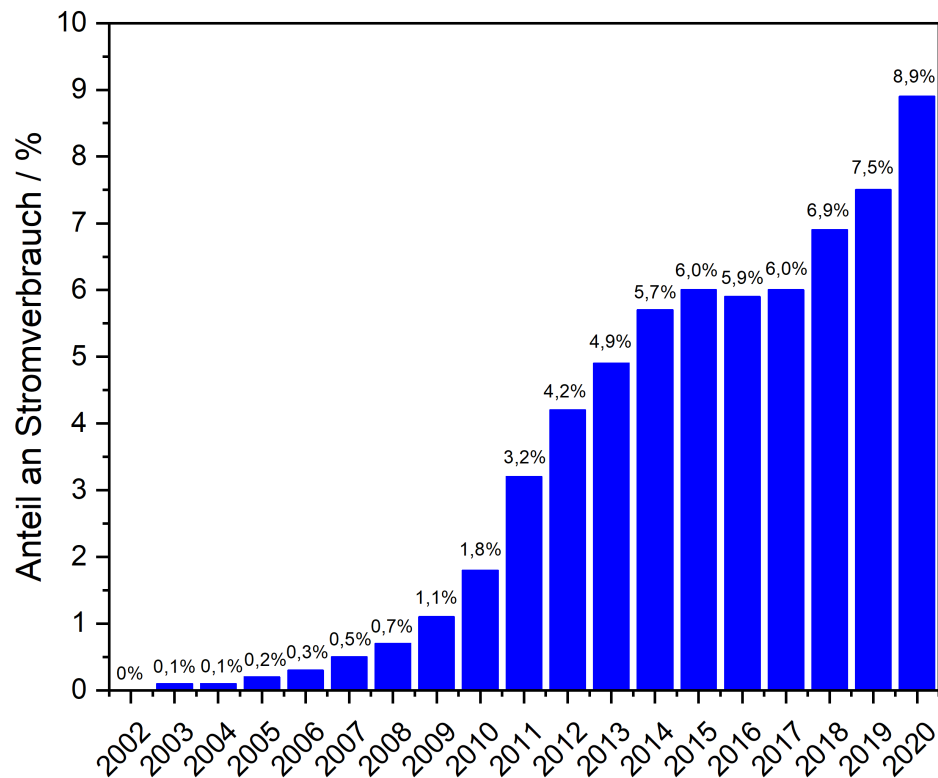


Abbildung 2: Anteil der Photovoltaik am Stromverbrauch in Deutschland in den Jahren 2002 bis 2020. Hierbei handelt es sich um eine selbst angefertigte Darstellung frei nach einer Statistik des Bundesverbandes der Energie- und Wasserwirtschaft.^[21]

Die Grundlage der Solarenergie bilden Kernfusionsprozesse im Inneren der Sonne. Diese gibt dabei elektromagnetische Strahlung ab. Das Spektrum dieser emittierten Strahlung resultiert gemäß dem planckschen Strahlungsgesetz aus der Oberflächentemperatur. Aufgrund der hohen Oberflächentemperatur der Sonne von 5578 K lässt sich das Strahlungsspektrum mit dem eines schwarzen Körpers vergleichen (in englisch *black body* (BB)).^[18,22] In der Abbildung 3 werden die Spektren der Sonnenstrahlung ohne eine Abschwächung durch die Atmosphäre (AM 0) sowie die mit Abschwächung durch die Atmosphäre (AM 1,5) und das Spektrum eines schwarzen Körpers bei einer Temperatur von 6000 K verglichen.^[23]

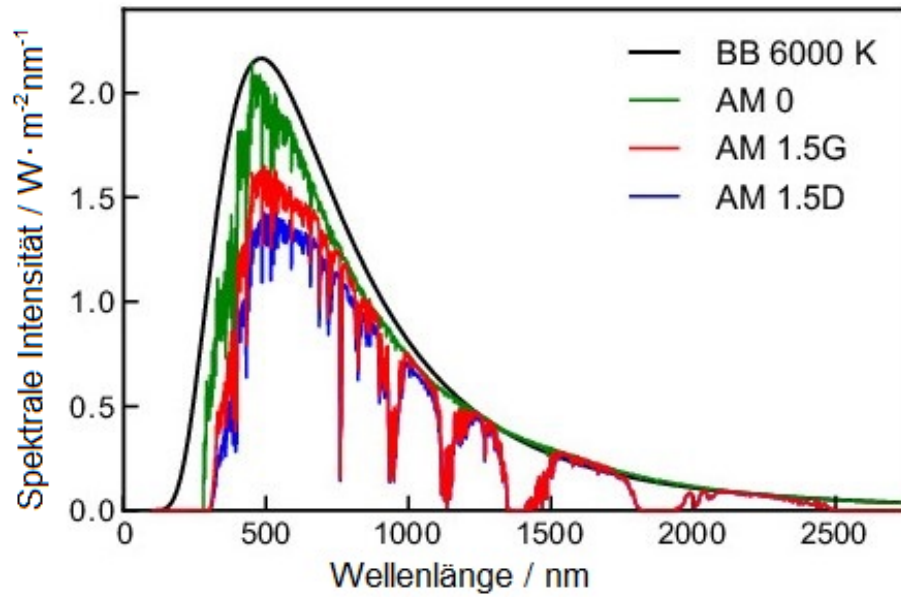


Abbildung 3: Vergleich zwischen Spektren der Sonnenstrahlung ohne Atmosphärenabschwächung (AM 0) und vorhandener Atmosphärenabschwächung (AM 1,5G/AM 1,5D) mit der Strahlung eines schwarzen Körpers bei 6000 K (BB 6000 K). *In Anlehnung an Rühle et al. (2016).^[23] Copyright ©2017, Elsevier. Übersetzt und neu gedruckt mit Genehmigung (siehe Anhang).*

Hierbei ist zu erkennen, dass das Spektrum der Sonnenstrahlung AM 0, welches außerhalb der Atmosphäre gemessen wird und daher keiner Abschwächung durch die Atmosphäre unterliegt, dem Spektrum des schwarzen Körpers deutlich mehr ähnelt. Die Spektren der Sonnenstrahlung AM 1,5G und AM 1,5D weisen dagegen eine deutlich geringere Intensität auf. Da diese Spektren in der Atmosphäre gemessen werden, ist hier eine Abschwächung der elektromagnetischen Strahlung durch Wechselwirkungen mit der Atmosphäre zu erklären. Bei den Wechselwirkungen handelt es sich um Reflektion, Absorption durch Moleküle und auch Rayleigh- oder Mie-Streuungsprozesse. Desweiteren findet hier noch eine Differenzierung zwischen direkter (D) sowie globaler (G) Strahlung statt. Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, trifft ein Teil der Strahlung ohne Einfluss von Wechselwirkungen auf die Erdoberfläche. Diese Strahlung wird als direkte Strahlung bezeichnet. Ein anderer Teil der Strahlung trifft wiederum durch Wechselwirkungen mit Materie, wie hier beispielsweise Wolken, aus unterschiedlichen Richtungen auf die Erdoberfläche. Dieser Fall wird als diffuse Strahlung bezeichnet. Zusammen ergeben sich aus direkter (D) und diffuser Strahlung die globale Strahlung (G).^[18,23]

Der Ausdruck *air mass* (AM), zu Deutsch Luftmasse, mit einer dazugehörigen Zahl X beschreibt dabei die Weglänge der elektromagnetischen Strahlung durch die Atmosphäre zur Erdoberfläche. Die relative optische Luftmasse $m(\gamma)$ ist dabei über den Einfallswinkel

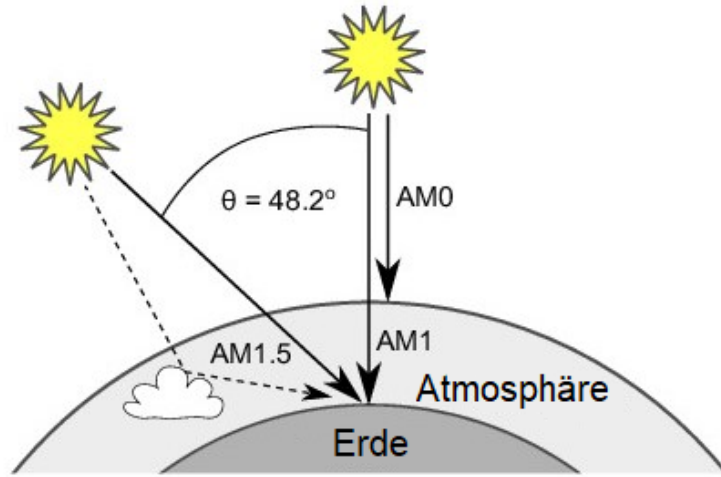


Abbildung 4: Darstellung der unterschiedlichen Arten der Sonnenstrahlung. AM 0: Sonnenstrahlung außerhalb der Atmosphäre. AM 1: Sonnenstrahlung senkrecht auf die Erdoberfläche. AM 1.5: Sonnenstrahlung in einem Einfallswinkel von $48,2^\circ$ zur Senkrechten. *In Anlehnung an Rühe et al. (2016).^[23] Copyright ©2017, Elsevier. Übersetzt und neu gedruckt mit Genehmigung (siehe Anhang).*

der Sonnenstrahlung γ wie in Formel (1) definiert.^[24]

$$m(\gamma) = m_{abs}(\gamma)/m_{abs}(90^\circ) \quad (1)$$

Die absolute optische Luftmasse $m_{abs}(\gamma)$ ergibt sich dabei aus Formel (2).^[24]

$$m_{abs}(\gamma) = \varphi_0 \int_0^\infty (\varphi/\varphi_0) \{1 - [1 + 2\delta_0(1 - \varphi/\varphi_0)] \times [\cos\gamma/(1 + h/R)]^2\}^{-1/2} dh \quad (2)$$

Hier werden folgende Größen verwendet:

h = Höhe über dem Meeresspiegel

$\varphi = \varphi(h)$ = Luftdichte bei der Höhe h

φ_0 = Luftdichte bei $h = 0$

$\delta_0 = n_0 - 1$

n_0 = Brechungsindex der Luft bei einer Wellenlänge von 700 nm bei $h = 0$

R = Erdradius

Nachdem nun ein grundlegendes Verständnis über die wachsende Bedeutsamkeit der Solarenergie erlangt wurde, soll im anschließenden Kapitel auf Lichtsammelsysteme und die Nutzung der Solarenergie durch Photovoltaik eingegangen werden.

2.2 Lichtsammelsysteme

Die Solarenergie kann durch Photovoltaikzellen in elektrische Energie umgewandelt und somit für uns Menschen nutzbar gemacht werden. Doch bereits die Natur liefert uns Beispiele der Lichtsammlung mit dem Vorgang der Photosynthese. Die Art mit der sich die Natur dabei die Solarenergie möglichst effizient zu Nutze macht, dient dem Menschen als Modell um mit künstlichen Formen der Lichtsammlung diese effizienten Prozesse zu adaptieren.^[18,25] Die Grundlagen der Photosynthese sollen im Folgenden genauer erläutert werden.

2.2.1 Grundlagen der Photosynthese

Die Photosynthese sammelt Sonnenlicht und wandelt es in organische Moleküle um. Durch Photosynthese werden mehr als 100 Milliarden Tonnen getrockneter Biomasse jährlich produziert, was einer durchschnittlichen Energiespeicherrate von 100 TW entspricht. Die Attraktivität der Energiegewinnung durch Photosynthese resultiert daraus, dass das notwendige Sonnenlicht, das Wasser sowie der Kohlenstoffdioxid, welche zur Synthese von Biomasse benötigt werden, in nahezu unbegrenzter Menge vorliegen. Das Photosystem II (PSII) in Pflanzen, Algen und Cyanobakterien nutzt die Lichtenergie für eine wasserspaltende Reaktion, sodass die Energie in Form von Adenosintriphosphat (ATP) bei dem Elektronentransfer vom PSII zum Photosystem I (PSI) gespeichert werden kann. Man unterscheidet zwischen oxygenen und anoxygenen Photosynthese. Bei der oxygenen Photosynthese wird unter Wasserspaltung Sauerstoff erzeugt, während bei der von Bakterien betriebenen anoxygenen Photosynthese stattdessen anorganische Stoffe entstehen.^[26] Die beiden Photosysteme können in der nicht-zyklischen Elektronentransportkette miteinander interagieren um Wasser zu oxidieren, Nicotinamidadenindinukleotidphosphat (oxidiert) (NADP^+) zu reduzieren und ATP zu generieren. PSI kann außerdem unabhängig von PSII in dem zyklischen Elektronentransport agieren und ATP generieren.^[27] Der Photosyntheszyklus ist in der nachstehenden Abbildung 5 schematisch dargestellt.

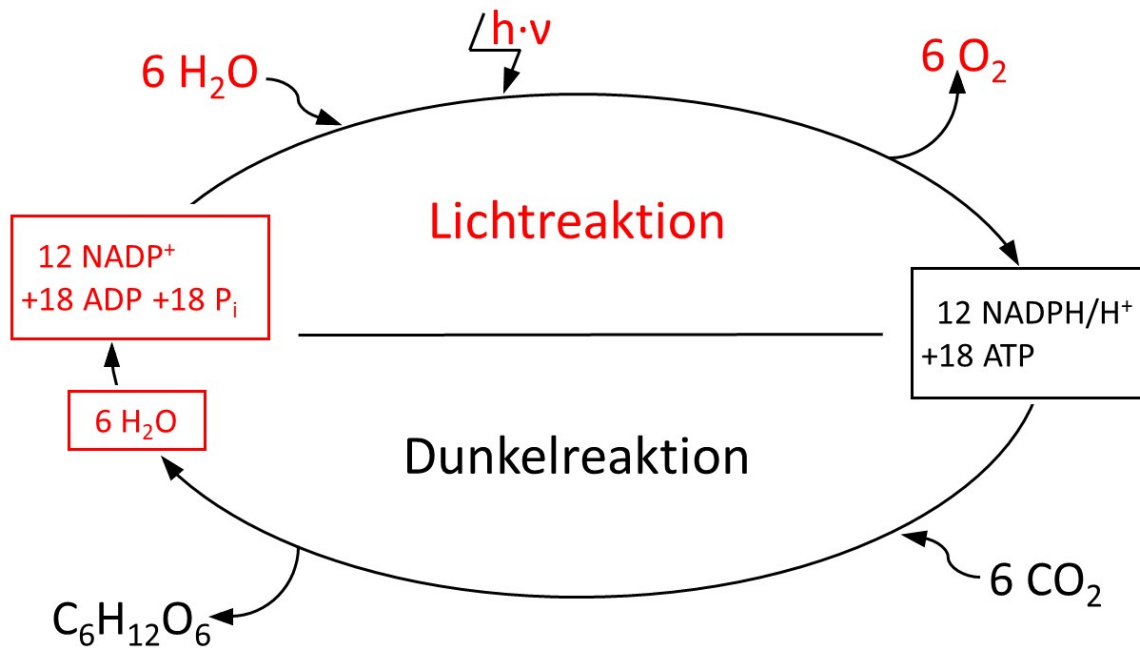


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Photosynthesekreislaufs

Aus Abbildung 5 wird deutlich, dass der Photosynthesekreislauf im Groben aus 2 Prozessen besteht. Der erste Prozess ist die Lichtreaktion bei der unter Reduktion von NADP^+ zu Nicotinamidadenindinukleotidphosphat (reduziert) (NADPH/H^+) unter Bildung von ATP eine photolytische Wasserspaltung resultiert. Der zweite Prozess ist die Dunkelreaktion bei der Kohlenstoffdioxid (CO_2) unter der Oxidation von NADPH/H^+ zu NADP^+ und dem Abbau von ATP zu Biomasse umgewandelt wird, in diesem Fall Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Das NADP^+ dient im Kreislauf somit zum Elektronen- und Protonentransport. Der resultierende Protonengradient wird von dem Enzym ATP-Synthase genutzt um das Adenosindiphosphat (ADP) in ATP umzuwandeln. Das ATP dient im Organismus als Energieträger. In der Dunkelreaktion wird diese Energie wiederum in Biomasse umgewandelt.^[25,26]

2.2.2 Photovoltaikzelle

Um Solarenergie für uns Menschen nutzbar zu machen, verwenden wir Photovoltaikzellen (PV-Zellen), um diese in elektrische Energie umzuwandeln. Der Begriff der Photovoltaik beschreibt eben genau diese direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie. Das Wort „Photovoltaik“ ist eine Zusammensetzung aus dem griechischen Wort *phos* bzw. *photos* (Licht, des Lichtes) und dem Namen des italienischen Physikers Alessandro Volta (1745-1825). Volta gilt als der Erfinder der ersten elektrochemischen Batterie. Eine Photovoltaikanlage setzt sich aus mehreren Solarzellen zusammen. Die Solarzellen bestehen aus

einem Halbleitermaterial, welches häufig Silizium ist. Durch die Dotierung werden dem Halbleitermaterial Fremdatome eingebaut. Dabei handelt es sich um p- und n-dotiertes Silizium. Die p-dotierte Siliziumschicht mit dreiwertigen Bor-Atomen besitzt eine positive Ladung, während die n-dotierte Siliziumschicht mit fünfwertigen Phosphor-Atomen negativ geladen ist. Der p-n-Übergang erzeugt in dem Kristall ein elektrisches Feld. Unter Lichteinfall werden Ladungsträger aus dem Halbleiter gelöst und gelangen durch dieses elektrische Feld zu den äußeren Kontakten, was eine Spannung von 0,5 V erzeugt. (Der Strom variiert je nach Lichteinfall und Fläche der Solarzelle zwischen 0 und 10 A.) Um die nutzbare Spannung deutlich zu erhöhen werden mehrere Solarzellen in Reihe genutzt. Man spricht hier von einem Solarmodul. Dabei werden die einzelnen Zellen so verbaut, dass sie vor äußeren Umwelteinflüssen geschützt werden. Eine Silizium-Solaranlage mit einem Wirkungsgrad von beispielsweise 15% kann bei einer Dachfläche von 40 m^2 einen Jahresertrag von $W=5400 \text{ kWh/a}$ erzeugen. Der durchschnittliche Strombedarf eines Haushaltes von 3000 bis 4000 kWh pro Jahr liegen demgegenüber deutlich unter der durch die Solaranlage erzeugten Strommenge, sodass der gesamte Strombedarf durch eine Photovoltaikanlage gedeckt werden kann.^[18]

Im Folgenden möchte ich genauer auf den Aufbau und die Funktionsweise der PV-Zelle eingehen.

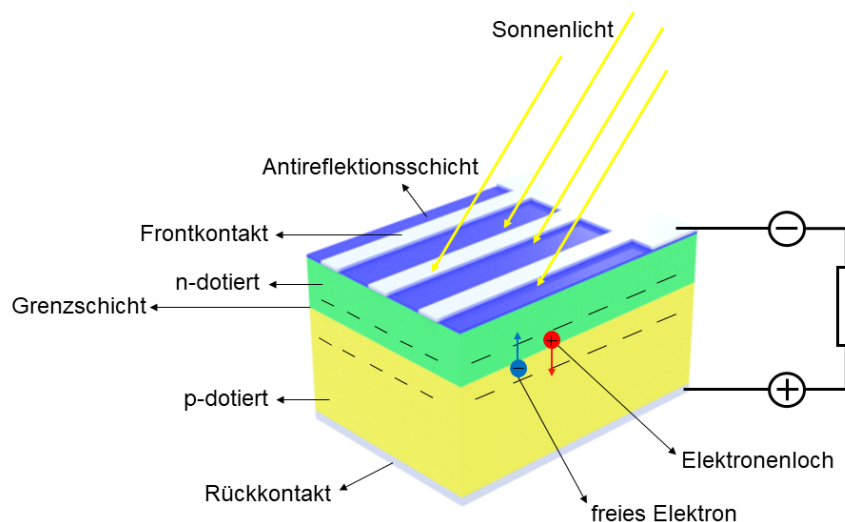


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer PV-Zelle

Eine PV-Zelle besteht aus einem Halbleiter, wie z.B. Silizium, der die Lichtenergie weiterleitet. Dabei werden sowohl positive als auch negative Ladungsträger frei. Um die Weiterleitung der Ladungsträger zu begünstigen, werden dem Halbleiter Fremdatome beigefügt. Es

handelt sich dabei um die eben erwähnte n- oder p-Dotierung. Der n-dotierte Halbleiter weist 5 Valenzelektronen auf, während p-dotierte Halbleiter 3 Valenzelektronen aufweisen. Die n-dotierte Schicht weist somit eine negative Ladung auf, während die p-dotierte Schicht einen positiven Ladungsüberschuss zeigt. Der Ladungsgradient hat zur Folge, dass Elektronen aus der n-dotierten Schicht in die p-dotierte Schicht diffundieren, während die Elektronenlöcher von der p-dotierten Schicht den entgegengesetzten Weg gehen. Hierbei entsteht ein internes elektrisches Feld und zwischen den beiden Schichten entsteht damit die in Abbildung 6 dargestellte Grenzschicht. Durch die wirkenden Coulomb-Kräfte stellt sich ein Gleichgewicht für die Wanderung der Elektronen und der Elektronenlöcher ein. Treffen nun Photonen auf den Halbleiter, so werden Elektronen freigesetzt, die durch das elektrische Feld durch die n-dotierte Schicht zu den Frontalkontakten hin beschleunigt werden, während die entstandenen Elektronenlöcher sich in Richtung der p-dotierten Schicht bewegen. Zwischen den Frontalkontakten (Minuspole) und dem Rückkontakt (Pluspol) fließt somit ein elektrischer Strom.^[18]

Die Effizienz auch genannt Wirkungsgrad der Solarzelle η resultiert aus dem Verhältnis von Austrittsleistung P_{max} und der Intensität der einfallenden Strahlung P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in} \cdot Area} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in} \cdot Area} \quad (3)$$

Die Größe P_{max} ergibt sich aus der Leerlaufspannung (engl. *open-circuit voltage*) (V_{OC}) in Volt, dem Kurzschlussstrom (engl. *short-circuit current*) (I_{SC}) in Ampère und dem Füllfaktor (FF).^[28]

Die Silizium-Solarzellen unterliegen einigen Verlustprozessen. Diese haben zur Folge, dass es einen maximalen Schwellenwert für den Wirkungsgrad einer Silizium-Solarzelle gibt, welcher bei $\eta \leq 30\%$ liegt. Diese Effizienzobergrenze wurde schon im Jahr 1960 von William Shockley und Hans J. Queisser beschrieben und wurde später als die Shockley-Queisser-Grenze (engl. *Shockley-Queisser limit* oder *detailed balance limit*) bekannt, nach welcher Silizium-Solarzellen diesen Effizienzwert von knapp 30% nicht überschreiten können. Die spektrale Analyse der minimalen Verlustprozesse werden in der Abbildung 7 für die Silizium-Solarzelle unter Bestrahlung eines AM 1,5G Sonnenspektrums genauer aufgeschlüsselt.^[3,4]

Das Sonnenspektrum setzt sich aus Photonen mit Energien zwischen 0,4eV und 4eV zusammen. Wenn Photonen auf die Silizium-Solarzelle treffen, deren Energie kleiner ist als die Bandlücke des pn-Übergangs vom Silizium, können diese nicht absorbiert werden. In der Folge resultieren die sogenannten Transmissionsverluste von 19%. Weisen die Photo-

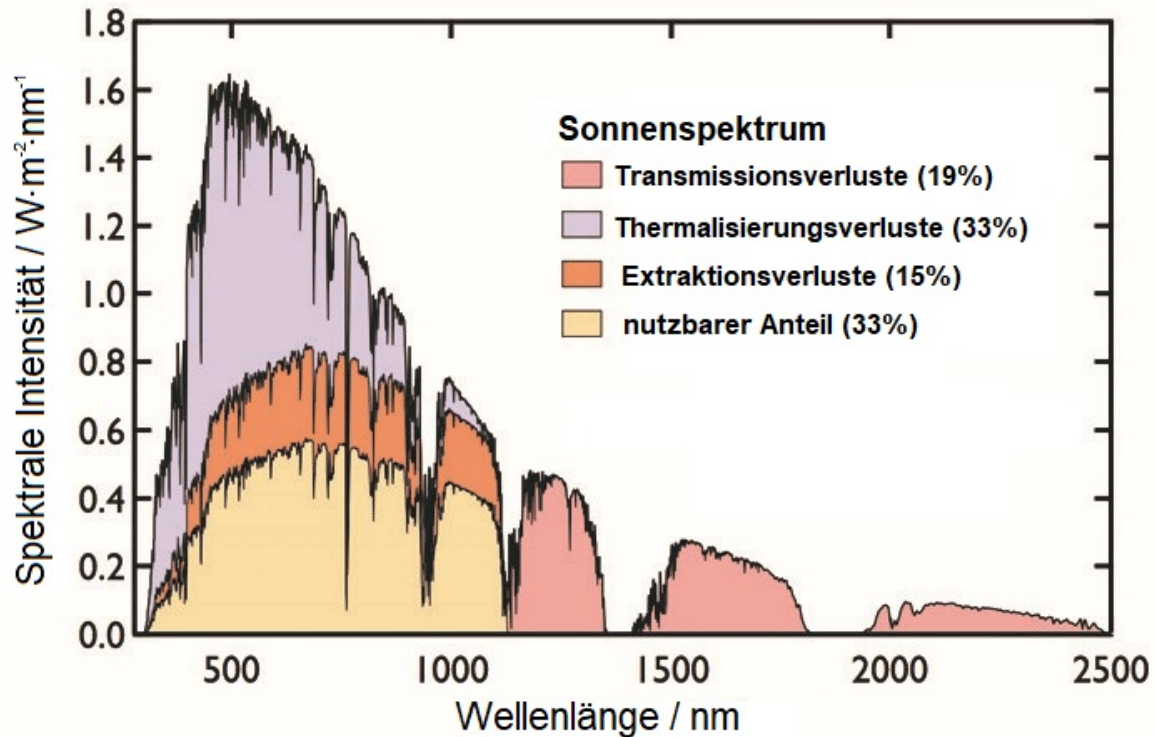


Abbildung 7: Spektrale Analyse der minimalen Verluste einer Silizium-Solarzelle (Bandlücke = 1.1 eV) unter Bestrahlung mit einem 1,5G Sonnenspektrum. Diese Verluste werden durch die Shockley-Queisser-Grenze beschrieben. *In Anlehnung an Semonin et al. (2012).^[3] Copyright ©2012, Elsevier. Übersetzt und neu gedruckt mit Genehmigung (siehe Anhang).*

nen dagegen eine größere Energie auf als die Bandlücke des pn-Übergangs, so wird ein Teil der überschüssigen Energie durch Emission von Phononen kompensiert. Hierbei spricht man von Thermalisierungsverlusten, die bei 33% liegen und somit den größten Anteil an den Verlustprozessen der Silizium-Solarzelle ausmachen. Die Extraktionsverluste von 15% entstehen beim Herauslösen von angeregten Elektronen an den Frontkontakten durch radiative Rekombination. Damit verbleiben letztendlich lediglich 33% der Solarenergie, die von den Silizium-Solarzellen genutzt werden können.^[3]

Die Betrachtung von aktuellen Solarzellen zeigt, dass die erreichten Effizienzen unter dieser 33%-Grenze liegen. Green et al. zeigt eine Auflistung der gemessenen Effizienzen von Solarzellen bei einer Bestrahlung durch ein AM 1,5G-Spektrum bei 25°C. Hier werden herkömmliche Solarzellen betrachtet aus Halbleitern wie Silizium (Si), Galliumarsenid (GaAs), Indiumphosphid (InP), Cadmiumtellurid (CdTe), Perowskiten und diverse weitere. Die höchste gemessene Effizienz zeigt eine GaAs-Zelle von 28,8%.^[29] Eine Möglichkeit um höhere Effizienzen zu erreichen und somit die nach Shockley und Queisser definierte Grenze zu überschreiten, bieten die Tandem-Solarzellen (auch Mehrfachsolarzellen; engl. *multi-junction solar cell*). Diese setzen sich aus einer Vielzahl von einzelnen Solarzellen zusammen. Die Weltrekord-Tandem-Solarzelle wurde 2020 von Geisz et al. beschrieben und

besteht aus 140 Schichten, deren Abstand zueinander dreimal so klein ist, wie die Dicke eines Menschenhaares. Die Effizienz dieser Tandem-Solarzelle liegt bei 47,1% unter Bestrahlung des AM 1,5D-Spektrums von 143 Sonnen oder bei 39,2% unter Bestrahlung des AM 1,5G-Spektrums von einer Sonne.^[30] Anhand dieser Weltrekord-Effizienz wird deutlich, dass Tandem-Solarzellen eine vielversprechende Variante der Lichtsammlung durch Photovoltaik darstellen. Ein bereits beschriebenes Tandem-Modell wird von Pieper et al. vorgeschlagen. Die Grundlage dafür bildet ein LSC. Der genaue Aufbau sowie die Funktionsweise des LSC sollen in dem Kapitel 2.5 beschrieben werden. Diese Arbeit soll ebenfalls einen LSC als Teil eines möglichen Tandem-Modells beschreiben, so wie von Pieper et al. dargestellt.^[17,31]

2.3 Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Grundlage für die Funktionsweise eines LSC bietet die Lumineszenz. Bei der Anregung eines Elektrons durch Licht geht dieses in einen elektronisch angeregten Zustand über. Beim Zurückfallen des Elektrons in seinen Grundzustand wird Energie in Form von abgegebener Strahlung frei. Dabei handelt es sich um die Lumineszenz. Man unterscheidet zwischen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz. Die genauen Prozesse können schematisch in einem Jablonski-Diagramm dargestellt werden.^[32,33]

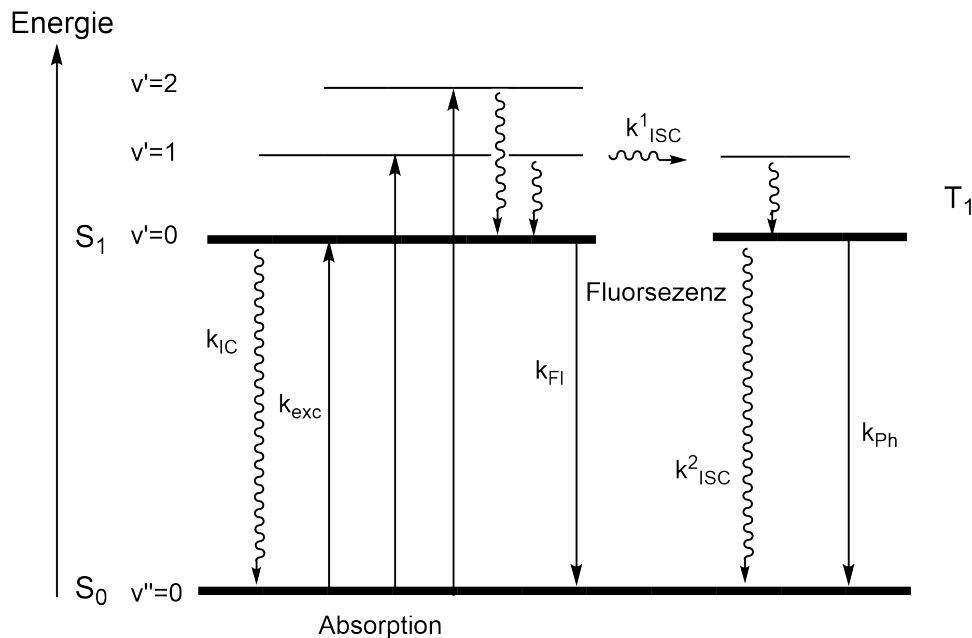


Abbildung 8: Das Jablonski-Schema. Eigene Darstellung in Anlehnung an P. J. Walla (2014).^[33]

Durch die Absorption eines Photons kommt es zur Anregung des Elektrons aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 mit der Anregungs-

rate k_{exc} . Der angeregte Zustand S_1 kann in der Folge durch drei konkurrierende Prozesse depopuliert werden. Eine Möglichkeit ist der strahlungsabhängige Übergang der Fluoreszenz zurück in den elektronischen Grundzustand S_0 mit der Fluoreszenzratenkonstante k_{Fl} . Hierbei werden Photonen frei in Form von Fluoreszenzlicht. Demgegenüber stehen die beiden strahlungslosen Übergänge Innere Umwandlung (engl. *Internal Conversion*) (IC) und das *Intersystem Crossing* (ISC). Bei der IC resultiert der Übergang vom angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 mit der Ratenkonstante k_{IC} . Bei dem Prozess des ISC kommt es zu dem spinverbotenen Übergang vom angeregten Singulett-Zustand S_1 in den angeregten Triplett-Zustand T_1 . Dieser Übergang wird mit der Ratenkonstante k_{ISC}^1 bzw. $k_{ISC}^{S_1 \rightarrow T_1}$ beschrieben. Die Ratenkonstante k_{ISC}^2 bzw. $k_{ISC}^{T_1 \rightarrow S_0}$ beschreibt dagegen den ISC-Prozess vom Triplett-Zustand T_1 in den Singulett-Grundzustand S_0 . Alternativ kann der Triplett-Zustand T_1 auch strahlungsabhängig durch den Prozess der Phosphoreszenz entvölkert werden. Dieser Übergang wird durch die Phosphoreszenzratenkonstante k_{Ph} beschrieben. Da die Phosphoreszenz aus dem spinverbotenen Triplett-Zustand T_1 resultiert, weist dieser Vorgang eine deutlich höhere Lebensdauer auf, der im Bereich von Millisekunden liegt, während die Lebensdauer der Fluoreszenz im Nanosekundenbereich liegt. Die Fluoreszenz weist im Vergleich zur Absorption eine Rotverschiebung auf. Somit liegt das Fluoreszenzspektrum bei höheren Wellenlängen als das Absorptionsspektrum. Diese Verschiebung wird als Stokes-Verschiebung (engl. *Stokes-Shift*) bezeichnet und wird in Abbildung 9 schematisch dargestellt.^[32,33]

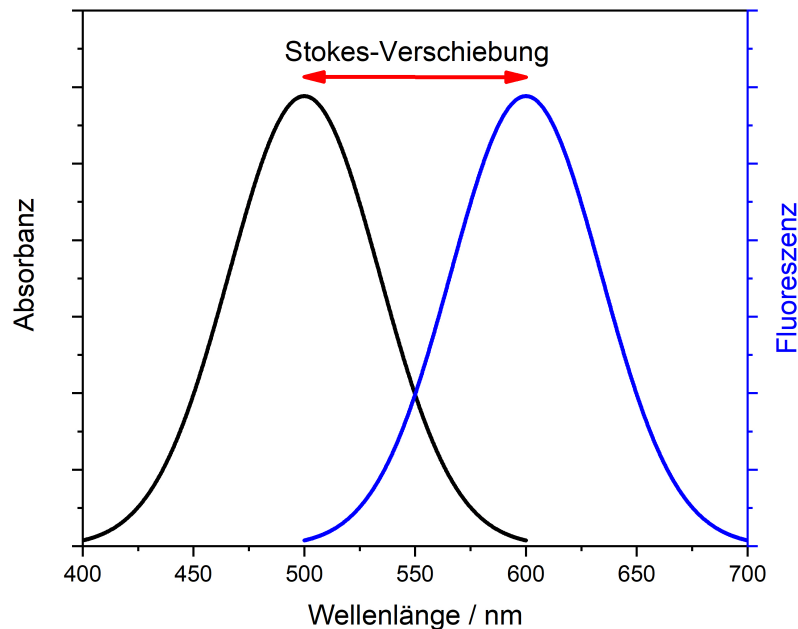


Abbildung 9: Stokes-Verschiebung

Die Stokes-Verschiebung kann anhand des Franck-Condon-Prinzips erläutert werden.

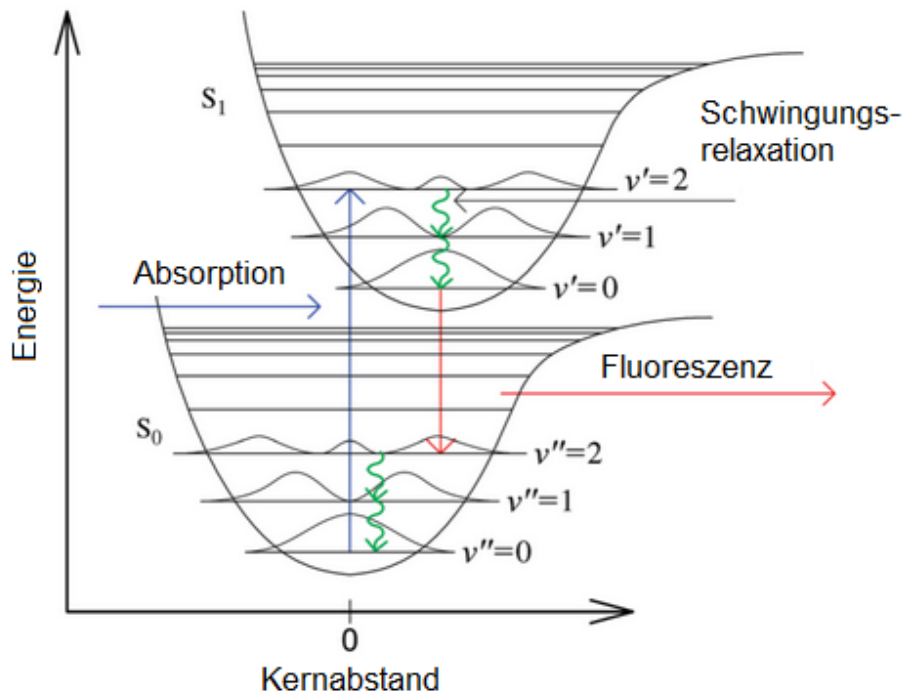


Abbildung 10: Franck-Condon-Prinzip in Anlehnung an P. J. Walla (2014).^[33]

In der Abbildung 10 sind die Potenzialenergiekurven eines zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit vom Kernbindungsabstand im elektronischen Grundzustand und einem elektronisch angeregten Zustand dargestellt. Durch die Anregung des Elektrons bei der Absorption von Licht resultiert ein vertikaler Übergang vom Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ des elektronischen Grundzustands S_0 in den angeregten Schwingungszustand $v' = 2$ des elektronischen Anregungszustands S_1 . Dieser Übergang wird bei der Absorption begünstigt, aufgrund der maximalen Überlappung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen. In der Folge kommt es zur Schwingungsrelaxation vom angeregten Schwingungszustand $v' = 2$ in den Schwingungszustand $v' = 0$, sodass anschließend gemäß der Kasha-Regel bei der Fluoreszenz der Übergang vom Schwingungszustand $v' = 0$ des elektronischen Anregungszustands S_1 in den Schwingungszustand $v'' = 2$ des elektronischen Grundzustands S_0 erneut aufgrund der maximalen Überlappung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen resultiert. Die Energiedifferenz bei der Absorption ist somit deutlich größer als bei der Emission in Form von Fluoreszenz. Durch die Antiproportionalität zwischen Energie und Wellenlänge nach Gleichung (4) resultiert somit ein rotverschobenes Emissionsspektrum bei höherer Wellenlänge aufgrund einer kleineren Energiedifferenz. Die vertikalen vibronischen Übergänge resultieren hierbei aus der Annahme von festen Kernpositionen. Diese ergeben sich aus der Born-Oppenheimer-Näherung, nach der die Masse der Kerne wesentlich größer ist als die Masse der Elektronen, sodass man die Masse der Kerne als konstant annimmt und somit von festen Kernpositionen ausgeht.^[32,33]

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4)$$

2.4 Förster-Resonanzenergietransfer

Neben den zuvor erwähnten intramolekularen Depopulationsprozessen des angeregten S_1 -Zustandes gibt es auch intermolekulare Prozesse, die zu einer Entvölkerung des angeregten Zustandes führen können. Einer dieser Prozesse ist der FRET. Dabei handelt es sich um einen Energietransfer von einem angeregten Donor-Farbstoffmolekül (D^*) auf ein weiteres Akzeptor-Farbstoffmolekül (A). Diese Form des Energietransfers bildet auch die Grundlage des im Folgenden beschriebenen LSC-Systems. In Folge des Energietransfers zwischen den Farbstoffen kommt es zu einer Desaktivierung des angeregten Donors und eine Anregung des Akzeptors unter Beibehaltung ihrer Spins.



Die Triebkraft für diesen Prozess sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die Effizienz des Energietransfers hängt von dem intermolekularen Abstand und der Orientierung der Moleküle zueinander ab. Bei einer parallelen Orientierung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor zueinander ist der Energietransfer maximal, während bei einer orthogonalen Orientierung der Übergangsdipolmomente zueinander kein Energietransfer stattfinden kann. Die Quantenausbeute des Energietransfers und somit die Effizienz Φ_{ET} kann wie folgt ermittelt werden:

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_{FI}^D + k_{IC}^D + k_{ISC}^D + k_{ET}} = \frac{k_{ET}}{1/\tau_{S_1}^D + k_{ET}} \quad (6)$$

Die Quantenausbeute des Energietransfers ist somit der Anteil der Energietransferrate k_{ET} aus allen den S_1 -Zustand entvölkernden Prozessen. Die Quantenausbeute des Energietransfers Φ_{ET} kann mit Hilfe der Förster-Gleichung (7) auch über den Abstand zwischen Donor und Akzeptor ermittelt werden.

$$\Phi_{ET} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (7)$$

Neben dem Abstand r zwischen dem Donor und Akzeptor taucht hier auch der Förster-Radius R_0 auf. Dieser ist eine stoffspezifische Größe und beschreibt die Distanz zwischen Donor und Akzeptor bei der 50% der angeregten Donormoleküle durch FRET deaktiviert wurden. Weiterhin besteht ein Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute des Energietransfers Φ_{ET} und der beobachteten Fluoreszenzintensität des Akzeptors I_{Fl}^A sowie der Abnahme der Fluoreszenzintensität des Donors I_{Fl}^D .

$$I_{Fl}^A \propto \Phi_{ET} \quad (8)$$

$$\frac{I_{Fl}^D}{I_{Fl}^{D,0}} = 1 - \Phi_{ET} \quad (9)$$

$I_{Fl}^{D,0}$ beschreibt die Fluoreszenzintensität des Donors ohne Energietransfer. Eine Verknüpfung zwischen der Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers k_{ET} und dem Abstand r wird durch die Förstersche-Formel (10) beschrieben.

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \cdot \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \quad (10)$$

Die Energietransferrate k_{ET} ergibt sich aus dem spektralen Überlappungsintegral J zwischen dem Emissionsspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors. Der Proportionalitätszusammenhang wird in Gleichung (11) dargestellt.

$$k_{ET} \propto J = \int I_{Fl,norm}^D(\lambda) \epsilon^A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (11)$$

Das Überlappungsintegral J berechnet sich aus der normierten Fluoreszenzintensität des Donors $I_{Fl,norm}^D$, dem Absorptionskoeffizienten (früher Extinktionskoeffizient) des Akzeptors ϵ^A und der Wellenlänge λ .

Der FRET-Prozess ist ein reiner Energietransfer. Daneben gibt es noch den Dexter-Energietransfer auf den in der Arbeit nicht weiter eingegangen werden soll. Dabei handelt es sich sowohl um einen Energie- als auch einen Elektronentransfer durch den Zusammenstoß von Orbitalen, bei dem eine Änderung des Spins von Donor und Akzeptor resultiert.^[33–35]

2.5 Lumineszierender Solarkonzentrator

2.5.1 Funktionsweise und Vorteile

Der LSC dient wie zuvor bereits erwähnt der Lichtsammlung. Dabei soll neben dem direkten Sonnenlicht auch diffuses Sonnenlicht möglichst effizient gesammelt werden. Die Energie des Lichtes wird durch fluoreszierende Farbstoffmoleküle an eine PV-Zelle weitergeleitet. Diese Farbstoffmoleküle sind in einer Polymermatrix (engl. *host matrix* oder *waveguide*) eingebettet.

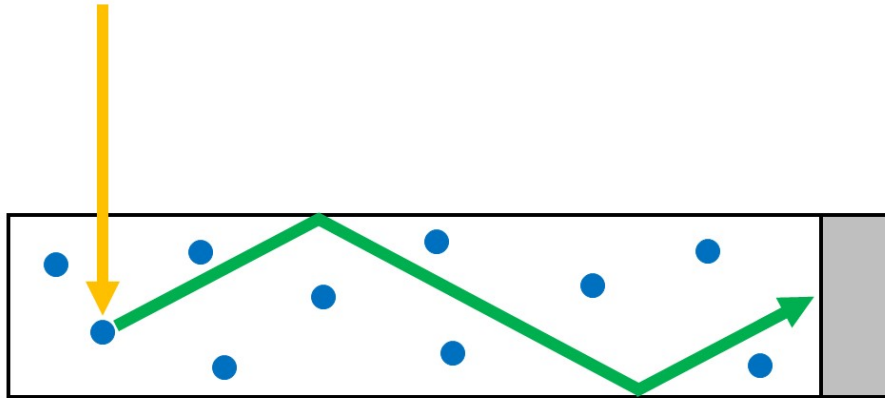


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines LSC. Das einstrahlende Sonnenlicht (gelber Pfeil) wird von den Farbstoffmolekülen (blaue Punkte) absorbiert. Diese senden Emissionslicht (grüner Pfeil) aus, welches durch totale interne Reflexion an die seitlich von der Polymermatrix befestigte Solarzelle (grau) geleitet wird.

Die Abbildung 11 zeigt eine Polymermatrix mit Farbstoffmolekülen (blaue Punkte), an die eine Solarzelle (grau) angebracht ist. Das einfallende Sonnenlicht wird in der Abbildung durch den gelben Pfeil dargestellt und von den Farbstoffmolekülen absorbiert. Das in der Folge abgegebene Lumineszenzlicht wird durch einen grünen Pfeil dargestellt und weist eine höhere Wellenlänge im Vergleich zum absorbierten Licht auf, sodass man hier von einer Rotverschiebung spricht. Ein Großteil des im LSC befindlichen Lichtes trifft in einem bestimmten Winkel auf die Oberfläche des LSC, sodass es zur TIR kommt. Durch die TIR wird das Lumineszenzlicht an die Kante der Polymermatrix gelenkt, an der die Solarzelle angebracht ist, welche das Lumineszenzlicht in elektrische Energie umwandelt.^[6–8] Der

Winkel der TIR kann nach dem Brechungsgesetz von Snell ermittelt werden. Nach Snell unterliegt Licht mit einem Einfallswinkel Θ , welcher größer ist als der kritische Winkel Θ_C , der TIR. Der kritische Winkel Θ_C errechnet sich aus den Brechungsindices n_1 und n_2 der beiden involvierten Medien wie in Formel (12) dargestellt.^[36]

$$\Theta_C = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (12)$$

Hierbei ist n_2 der Brechungsindex der umgebenden Luft, während n_1 der Brechungsindex des LSC ist.

Im Vergleich zu herkömmlichen Solarzellen wird durch die Lichtsammlung des LSC die notwendige Fläche an kostenintensivem Material reduziert. Mit der Verwendung von CPV wird ebenfalls eine kleinere Fläche an kostspieligem Solarzellenmaterial benötigt. Diese nutzen geometrische Optiken um das einfallende Licht zu sammeln und auf eine kleine Fläche zu konzentrieren. Dabei zeigen CPV allerdings dennoch hohe Materialkosten, da Linsen zur Fokussierung des Lichtes und Spiegel zur Lichtführung benötigt werden. Außerdem können diese CPV nur bestimmte Einfallswinkel des Lichts nutzen, sodass ein Großteil des diffusen Lichts folglich ungenutzt bleibt. Desweiteren werden mechanische Tracking-Systeme benötigt, die den Standort der Sonne nachvollziehen können.^[1,2]

Der LSC ist dagegen nicht mit weiteren hohen Materialkosten verbunden und kann auch das diffuse Licht ohne weitere mechanische Tracking-Systeme nutzen.^[9,37] Diverse Studien belegen, dass der LSC sogar eine effizientere Lichtsammlung von diffusem Licht im Vergleich zum direkten Sonnenlicht aufweist.^[38–40] Nach Debije et al. kann ein von ihnen verwendeter LSC mit dem Farbstoff Lumogen Red F 305 30,8% der einfallenden Photonen bei einer bewölkten Umgebung aufnehmen, allerdings nur 27,4% bei direkter Lichteinstrahlung an sonnigen Tagen.^[39]

Bende et al. kalkuliert in einer Studie aus 2008 die Kosten pro Leistung in €/W über die Kosten pro Fläche in €/m² und Leistung pro Fläche in W/m² mit Hilfe einer Raytracing-Simulation. Die Kalkulation zeigt dabei, dass ein LSC 35% der Kosten pro Leistung von einer konventionellen Photovoltaik aufweist.^[41] Eine weitere Studie von Wu et al. aus dem Jahr 2018 beschreibt einen Tandem-LSC auf der Grundlage von Quantum-Dots (QDs), der eine gesteigerte Kosteneffizienz (Kosten pro Watt) von 13% im Vergleich zu einer Silizium-Solarzelle aufweist. Wu et al. geht davon aus, dass bei einer Optimierung des LSC sogar eine erhöhte Kosteneffizienz von bis zu 34% im Verhältnis zu einer Silizium-Solarzelle möglich ist.^[42]

Ein weiterer Vorteil des LSC liegt in der Positionierung der angehefteten PV-Zelle. Diese befindet sich seitlich vom LSC, sodass das Sonnenlicht nicht direkt auf die PV-Zelle fällt im Gegenteil zur CPV, bei der die PV-Zelle einer direkten Bestrahlung durch das Son-

nenlicht ausgesetzt ist, was wiederum zu einer Erwärmung der PV-Zelle führt.^[43–47] Nach Rajkumar et al. zeigen PV-Zellen die seitlich am LSC befestigt sind eine um 10°C geringere Betriebstemperatur als PV-Zellen, die einer direkten Sonneneinstrahlung unterliegen.^[46] Ein weiterer Vorteil ist die Lichtsammlung sowohl an der Vorder- als auch an der Rückseite bedingt durch die Bauweise des LSC mit der seitlichen Positionierung der PV-Zelle.^[39] Aufgrund der vielschichtigen Vorteile der LSC finden sich auch einige Anwendungsmöglichkeiten. Neben den zuvor angesprochenen Vorteilen zeigen die LSC Variabilität in Form, Farbe, Gewicht und Transparenz.^[5,10,40,48–56] Einige Anwendungsbeispiele führen daher neben dem Haupteffekt der Konvertierung von Solarenergie in Strom auch zu einer optischen Verschönerung oder auch zum Schutz vor Lärm. Dazu gehören Anwendungen wie Fenster, Wände, Fassaden, Dächer, Fliesen, Lärmschutzwände, Elektroautos und diverse weitere.^[5,57–70] Die nachstehende Abbildung 12 zeigt die potentielle Verwendung von LSC in Fenstern und auch die Verwendung in Lärmschutzwänden in den Niederlanden.^[7,70] Durch die effiziente Nutzung von diffusem Licht durch den LSC wird eine Verwendung insbesondere in stark bewölkten Regionen sinnvoll, da die CPV wie bereits erwähnt vor allem direktes Sonnenlicht nutzen können.^[5]



Abbildung 12: (A) Die LSC-Panels können als optisches Bauelement in Fenstern verarbeitet werden. Neben dem positiven optischen Effekt kann so auch Solarenergie gesammelt und in elektrische Energie umgewandelt werden. Eine Anwendung hierfür könnte wie das Musac Museum in León (Spanien) aussehen, welches bereits bunte Fenster besitzt. Foto: Eduardo Sentchordi. Aus Debi-je et al. (2012).^[7] Copyright ©2015, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. Abdruck mit Genehmigung (siehe Anhang). (B) Verarbeitung von LSC-Panels in akustischen Lärmschutzelementen. Neben der Lichtsammlung und der optischen Verschönerung sollen diese Elemente des Straßenlärm reduzieren. Aus Bognár et al. (2020).^[70] Copyright ©2020, Elsevier. Abdruck mit Genehmigung (siehe Anhang).

2.5.2 Verlustprozesse

Der LSC unterliegt auch einigen Verlustprozessen, die in diesem Abschnitt genauer erläutert werden sollen. In der Abbildung 13 werden diese Verlustprozesse des LSC illustriert.

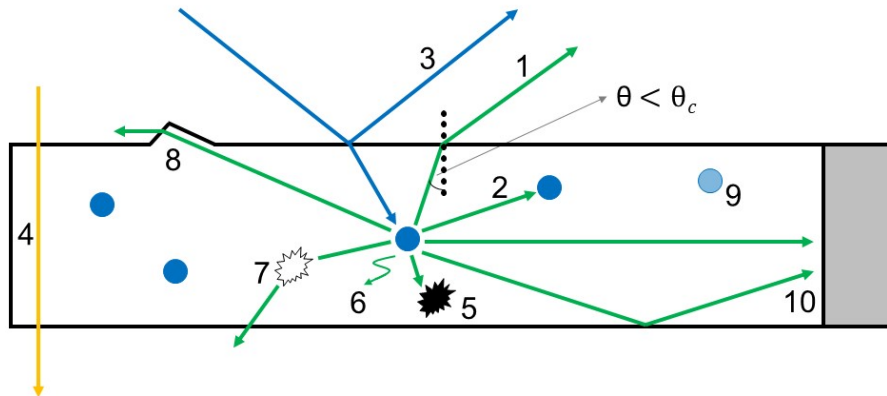


Abbildung 13: Verlustprozesse in einem LSC. 1. Der Auftreffwinkel des Emissionslichtes ist kleiner als der kritische Winkel, sodass es zu keiner TIR kommt und das Licht aus dem Polymer austritt (engl. *escape cone loss*). 2. Verluste durch Reabsorption. 3. Verluste durch Reflektion an der äußeren Polymeroberfläche. 4. Transmission des Sonnenlichts. 5. Verlust durch die Absorption von der Polymermatrix. 6. Umwandlung der Energie von den Luminophoren in Wärme und Schwingung. 7. Unregelmäßigkeiten in der Polymermatrix. 8. Unebenheiten an der Oberfläche der Matrix. 9. Begrenzte Photostabilität der Luminophore. 10. Verluste durch die PV-Zelle. Eigene Darstellung in Anlehnung an Debije et al. (2012).^[7]

Der Hauptverlustprozess 1 resultiert dadurch, dass das Emissionslicht (grün) in einem Winkel auf die Polymermatrix fällt, der kleiner ist als der kritische Winkel Θ_C , sodass das Licht aus der Polymermatrix austritt. Dieser Verlustprozess ist als *escape cone*-Verlust oder Verlustkegel bekannt.^[7]

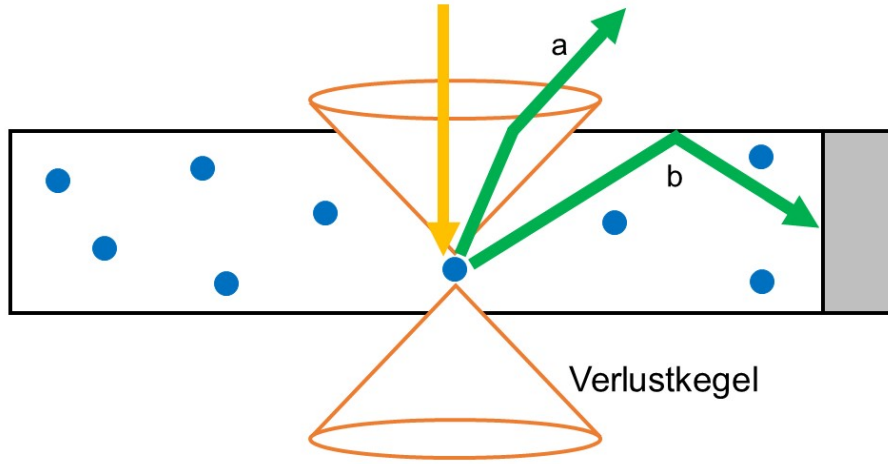


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Verlustkegels. Das einfallende Licht (gelber Pfeil) wird von den Luminophoren (blaue Punkte) absorbiert und anschließend emittiert (grüner Pfeil). Im Fall von (a) wird das Licht innerhalb eines Winkels des Verlustkegels (orange) emittiert, sodass das Licht aus dem LSC tritt. Im Fall von (b) wird das Licht in einem Winkel emittiert, sodass es der TIR unterliegt und im LSC verbleibt.

Der Verlustkegel ergibt sich hierbei aus der Formel (12). Er umschließt alle Winkel zwischen dem emittierten Lichtstrahl und der Senkrechten des einfallenden Lichtstrahls, die kleiner sind als der kritische Winkel Θ_C . Der kritische Winkel Θ_C lässt sich exemplarisch für das im Folgenden verwendete Polymer PVA berechnen.

$$\Theta_C = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = \arcsin\left(\frac{n_{Luft}}{n_{PVA}}\right) = \arcsin\left(\frac{1,00}{1,47}\right) = 0,748134 = 42,86^\circ \quad (13)$$

$$n_2 = n_{Luft} = 1,00^{[36]}$$

$$n_1 = n_{PVA} = 1,47^{[71]}$$

Aus der Formel (13) folgt, dass bei einem LSC aus dem Polymer PVA das emittierte Licht mit dem Winkel $\Theta \leq 42,86^\circ$, der sich zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und dem emittierten Lichtstrahl ergibt, über den Verlustkegel aus dem LSC wieder austritt.

Der Anteil des Lichtes L , welcher der TIR in einem LSC unterliegt, wird durch die Formel (14) beschrieben:^[8]

$$L = \frac{(n^2 - 1)^{1/2}}{n} \quad (14)$$

Bezogen auf einen LSC aus dem Polymer PVA ergibt sich somit für den Anteil L des totalreflektierten Lichtes:

$$L = \frac{(n^2 - 1)^{1/2}}{n} = \frac{(1,47^2 - 1)^{1/2}}{1,47} = 0,733 = 73,3\% \quad (15)$$

Im LSC werden also 73,3% des emittierten Lichtes totalreflektiert, während 26,7% des einfallenden Lichts somit allein durch den Verlustkegel den LSC wieder verlassen.

Der Verlustprozess 2 resultiert aus der Reabsorption zwischen den Farbstoffmolekülen, da eine Überlappung vom Absorptions- und vom Emissionsspektrum des Farbstoffes vorliegt. Wenn die Reabsorption durch einen benachbarten Luminophor auftritt, kann das Licht im Anschluss über den Verlustkegel austreten oder falls der verwendete Luminophor eine Fluoreszenzquantenausbeute (engl. *fluorescence quantum yield*) (FQY) kleiner als 100% aufweist, kann eine Reemission des Lichts aufgrund von strahlungslosen Relaxationsprozessen ausbleiben. Die Reabsorptionsverluste haben eine Abnahme der Emissionsintensität sowie eine Rotverschiebung der Emission zur Folge. Hohe Luminophorkonzentrationen und eine zunehmende Weglänge des Lichts führen zu erhöhten Reabsorptionsverlusten.^[8] Umso kleiner die Stokes-Verschiebung für einen Luminophor ist, desto größer ist die Überlappung der Spektren und somit wird die Reabsorption wahrscheinlicher. Eine Studie von Verbunt et al. aus dem Jahr 2013 beschreibt die Oberflächenverluste eines LSC aus dem Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polycarbonat (PC) in Abhängigkeit von einer definierten Anzahl an Reabsorptionsevents bzw. Reemissionsevents. Dabei zeigt sich bei dem LSC aus PMMA ein Verlustkegel von 25,9% ohne Reabsorptions- bzw. Reemissionsevent. Bei einem auftretenden Event steigt der Verlust bereits auf 45,1%, bei zwei Events auf 59,3% und bei drei Events auf 69,9%. Diese Studie zeigt also einen deutlichen Anstieg der Oberflächenverluste eines LSC aus PMMA mit steigender Anzahl an Reabsorptionsevents. Die Ergebnisse für den LSC aus der Polymer PC fallen analog aus.^[72] Daneben gibt es weitere Studien, die ebenfalls den Zusammenhang zwischen den deutlich ansteigenden Oberflächenverlusten eines LSC durch die Reabsorptionsprozesse belegen, wie z.B. die Studien von McDowall et al. aus dem Jahr 2013 und Kate et al. aus dem Jahr 2014.^[73,74] Die Reabsorptionswahrscheinlichkeit wird in Formel (16) in Abhängigkeit von der reduzierten Weglänge l beschrieben.^[75,76]

$$R(l) = \int PL_{norm}(\lambda)(1 - 10^{-A_{norm}(\lambda) \cdot l}) d\lambda \quad (16)$$

A_{norm} ist das auf die Wellenlänge im Absorptionsmaximum normierte Absorptionsspektrum und PL_{norm} ist das flächennormierte Lumineszenzspektrum.

Die reduzierte Weglänge l ergibt sich wie folgt:^[76]

$$l = \frac{L \cdot OD_t}{t} \quad (17)$$

Hier ist L die maximale Weglänge in der Polymermatrix in Meter, OD_t ist die dimensionslose transversale Optische Dichte und t ist die Dicke der Polymermatrix in Metern.^[76]

Nach Fresnel wird ein Teil des eingestrahltten Lichts abhängig vom Einfallswinkel reflektiert (13, 3). Die Wahrscheinlichkeit R für eine Reflektion der einfallenden Photonen an der Oberfläche des LSC kann durch die Formel (18) beschrieben werden.^[7,77]

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (18)$$

Bei einer Grenzfläche aus Luft mit dem Brechungsindex $n_2 = n_{Luft}$ und der Polymermatrix aus PVA mit dem Brechungsindex $n_1 = n_{PVA}$ ergibt sich eine Reflektionswahrscheinlichkeit R von 3,6%.

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \left(\frac{n_{PVA} - n_{Luft}}{n_{PVA} + n_{Luft}} \right)^2 = \left(\frac{1,47 - 1}{1,47 + 1} \right)^2 = 0,036 = 3,6\% \quad (19)$$

Die in der Polymermatrix enthaltenen Farbstoffe können abhängig von ihrem Absorptionsspektrum nur bestimmte Wellenlängen aufnehmen. Der restliche Teil des Lichtes transmittiert durch die Polymermatrix und tritt auf der anderen Seite wieder heraus (Abbildung 13, 4). Ein weiterer Verlust (Abbildung 13, 5) tritt durch die Absorption des Emissionslichtes von der Polymermatrix selbst auf. Ein Teil der Energie des absorbierten Lichtes wird von den Farbstoffen in Wärme oder Schwingung umgewandelt (Abbildung 13, 6). Unregelmäßigkeiten in der Polymermatrix führen zu einer Streuung der Photonen im Polymer (Abbildung 13, 7). Kommen diese Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche des Polymers vor, so können diese dazu führen, dass das Licht direkt aus dem Polymer austritt (Abbildung 13, 8). Ein weiterer Verlust ist auf die begrenzte Photostabilität der Luminophore zurückzuführen (Abbildung 13, 9). Hochenergetisches Licht, wie z.B. UV-Licht, kann zu einer Photobleichung (engl. *Photobleaching*) der Luminophore und somit zum Quenching der Fluoreszenz führen.^[7] Dieser Effekt wird genauer in Kapitel 2.5.4 beschrieben. Dieses Phänomen wird durch eine Studie von Slooff et al. belegt, welche eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute bei einer permanenten äußeren Bestrahlung

des LSC durch Licht misst. Daneben zeigt die Studie, dass sowohl die Photostabilität als auch die Beständigkeit gegenüber Sauerstoff des LSC stark vom Luminophor und dem Polymer abhängt. Neben der Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute konnte auch ein photochemischer Abbau festgestellt werden.^[55] Der letzte Verlustprozess (Abbildung 13, 10) resultiert, wenn das Emissionsspektrum des Luminophores schlecht mit dem Absorptionsspektrum der PV-Zelle überlappt.

Wenn man sämtliche Verlustmechanismen berücksichtigt ergibt sich die optische Effizienz η_{opt} die von Debijs et al. (2012) durch folgende Formel beschrieben wird.^[7]

$$\eta_{opt} = (1 - R) \cdot P_{TIR} \cdot \eta_{abs} \cdot \eta_{PLQY} \cdot \eta_{Stokes} \cdot \eta_{host} \cdot \eta_{TIR} \cdot \eta_{self} \quad (20)$$

Hierbei ist R die zuvor vorgestellte Reflektionswahrscheinlichkeit der Photonen an der Oberfläche des LSC, P_{TIR} ist die Effizienz der TIR, η_{abs} ist der vom Luminophor absorbierte Lichtanteil, η_{PLQY} ist die Photolumineszenzquantenausbeute der Luminophore, η_{Stokes} ist der Verlust durch die Umwandlung in Schwingung oder Wärme, welche die Stokes-Verschiebung zur Folge hat, η_{host} ist die Transporteffizienz der Photonen in der Polymermatrix, η_{TIR} ist die Reflektionseffizienz innerhalb der Polymermatrix, die von dessen Oberflächenbeschaffenheit abhängt und η_{self} ist die Transporteffizienz der Photonen unter Berücksichtigung der Reabsorption von emittierten Photonen zwischen den Luminophoren. Die optische Effizienz ist somit ein Maß für die Lichtsammlung im LSC. Bei der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie durch die PV-Zelle entstehen ebenfalls Verluste durch den Überlapp zwischen Emissionsspektrum des Luminophors und externem Quanteneffizienzspektrum ((Externe Quantenausbeute (engl. *External Quantum Efficiency*)) (EQE)-Spektrum) der PV-Zelle.^[7] Der in Kapitel 2.2.2 vorgestellte Wirkungsgrad einer Solarzelle η , der das Verhältnis zwischen der Austrittsleistung P_{max} und der Intensität der einfallenden Strahlung P_{in} darstellt, wird auch als *power conversion efficiency* (PCE) bezeichnet. Die Austrittsleistung P_{max} berücksichtigt sämtliche Verlustprozesse. In der Literatur finden sich einige Angaben für gemessene Wirkungsgrade zwischen 1-9%.^[9,10,58,75,78–87] Goldschmidt et al. konnte eine PCE von 6,7% mit einem Zweischichten-LSC, welcher an eine PV-Zelle aus Indium-Gallium-Phosphid (InGaP) angebracht ist, erreichen.^[10] Currie et al. konnte dagegen eine PCE von 6,8% bei einem organischen Zweischichten-LSC mit einer GaAs-Zelle realisieren.^[79] Ha et al. beschreibt 2018 ebenfalls einen Zweischichten-LSC, der sich den DEXTER-Prozess zu Nutze macht und eine PCE von 9,1% in einer Anwendung erreicht, welche die Form eines Fensters mit einem „Fensterrahmen“ aus einer angehefteten PV-Zelle hat.^[83]

2.5.3 Minimierung der Verluste

Der Hauptverlust durch Austritt aus dem Verlustkegel kann durch zwei Strategien minimiert werden. Eine Strategie besteht in der Ausrichtung der Luminophore, welche eine anisotrope Abstrahlcharakteristik zur Folge hat. In einer Studie von Mulders et al. aus dem Jahr 2010 wurden die Übergangsdipolmomente von Farbstoffmolekülen parallel zum Wellenführer ausgerichtet. Dabei zeigen die ausgerichteten Farbstoffmoleküle einen Anstieg der Quanteneffizienz von 16% gegenüber den unausgerichteten.^[88] Es besteht eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Ausrichtung der Luminophore, wie z.B. selbstaussichtende fluoreszierende Nanorods, die Einbettung des Luminophores in eine Polymermatrix, welche mechanisch verstreckt werden kann, um so eine Ausrichtung der Luminophore zu bewirken oder auch die Vermischung mit einem Trägermaterial, welches sich spontan selbst ausrichten kann, so wie Flüssigkristalle.^[7,14–16] In dieser Arbeit soll die Minimierung durch den Verlustkegel mit Hilfe der Ausrichtung der Luminophore durch mechanisches Verstrecken der Polymermatrix erreicht werden.

Eine weitere Strategie zur Minimierung des Verlustkegels besteht in der Verwendung von wellenlängenselektiven Spiegeln. Diese lassen zwar das Licht in die Polymermatrix, sodass es von den Luminophoren absorbiert werden kann, reflektieren allerdings genau die von den Luminophoren emittierten Wellenlängen (siehe Abbildung 15).^[7,9–13]

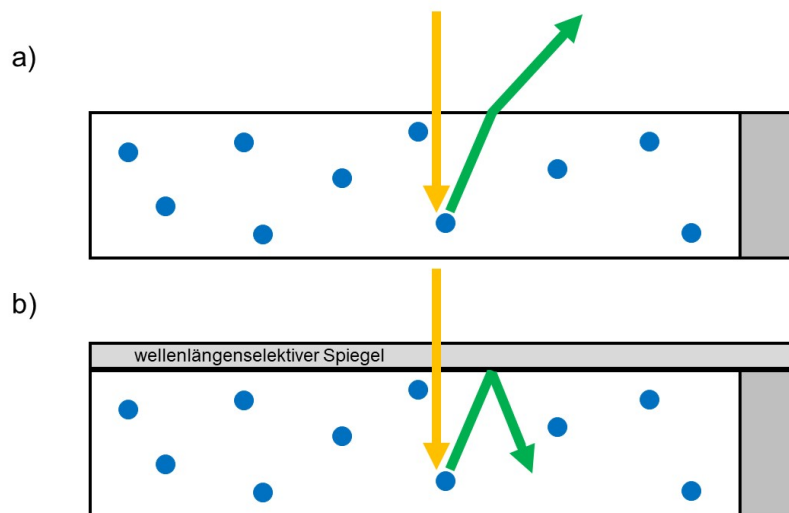


Abbildung 15: a) Schema eines herkömmlichen LSC. Das einfallende Licht (gelber Pfeil) wird von den Luminophoren (blaue Punkte) absorbiert und innerhalb des Verlustkegels emittiert (grüner Pfeil) und unterliegt somit nicht der TIR, sodass es den LSC verlässt. b) Schema eines LSC mit wellenlängenselektivem Spiegel (grau). Das einfallende Licht (gelber Pfeil) wird von den Luminophoren (blaue Punkte) absorbiert und innerhalb des Verlustkegels emittiert (grüner Pfeil), aber durch den wellenlängenselektiven Spiegel reflektiert.

Die wellenlängenselektiven Spiegel werden aus chiral-nematischen Flüssigkristallen, anorganischen dichroitischen Bragg-Reflektoren und Rugate-Spiegeln hergestellt.^[7,9,11,12]

Für die Minimierung der Reabsorptionsverluste gibt es ebenfalls einige Maßnahmen. Eine Maßnahme ist die Verwendung von Luminophoren mit großer Stokes-Verschiebung, die einen kleineren Überlapp vom Absorptions- und Emissionsspektrum zur Folge hat, sodass die Reabsorptionswahrscheinlichkeit R aus Formel (16) kleiner wird.^[7,8] Einige chemische Spezies mit einer großen Stokes-Verschiebung, die in der LSC-Forschung Anwendung finden, sind QDs, Lanthanoide, Bipyridine und Phosphore.^[7,8,82,89–93] Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines dünnen farbstoffdotierten Polymerfilms, der an einer dickeren transparenten Schicht mit Vorzugsweise dem gleichen Brechungsindex angebracht ist. Da die farbstoffdotierte Schicht ein deutlich geringeres Volumen aufweist, treten auch weniger Reabsorptionsprozesse auf. Das emittierte Licht fällt in die dickere transparente Schicht ohne jeglichen Zusatz von Farbstoffen, welche ausschließlich für den Transport des Lichts durch TIR an die Kanten des LSC, an denen sich die PV-Zelle befindet, zuständig ist. Bei der Verwendung von QDs als Luminophor zeigt sich oft ein großer Überlapp vom Absorptions- und Emissionsspektrum. Die Breite der Spektren hängt dabei von der Größe der QDs ab, sodass hier die Reabsorptionsverluste durch die Herstellung und Verwendung von kleineren QDs minimiert werden können. Ein weiterer Vorteil bietet die Verwendung von Seltenen Erden. Diese weisen neben breiten Absorptionsspektren und hoher Photostabilität den Vorteil auf, dass sie in Kombination mit einer absorbierenden Spezies wie Cr^{3+} zu einer Minimierung der Reabsorptionsverluste führen, da die Ionen der Seltenen Erden in ein Energieniveau über dem Grundzustand S_0 emittieren.^[8] Ein weiteres Beispiel hierfür wäre die Kombination aus Uranyl-Ionen (UO_2^{2+}) mit Nd^{3+} .^[94]

Ein wichtiger Faktor um die Reabsorptionsverluste minimal zu halten ist die verwendete Konzentration der Luminophore. Eine hohe Konzentration führt zu einer großen Absorption des Lichts, aber auch zu starken Reabsorptionsverlusten. Eine niedrige Konzentration hat geringe Reabsorptionsverluste zur Folge, bedeutet aber auch, dass nur wenig Licht absorbiert wird. Bei der Wahl der Konzentration geht es also darum die richtige Balance zwischen der Menge an absorbiertem Licht und den verbundenen Reabsorptionsverlusten zu finden.^[8] Eine weitere Möglichkeit um eine große Stokes-Verschiebung zu erreichen, resultiert aus der Verwendung von einem weiteren Luminophor, sodass es zu einem FRET-Prozess zwischen den beiden Luminophoren kommt.^[7,95–98]

Ein Modell, welches sowohl die Minimierung des Verlustkegels durch das Prinzip der Ausrichtung der Luminophore als auch die Minimierung der Reabsorptionsverluste durch die Verwendung eines FRET-LSC mit geeigneten Konzentrationen des Donor-Akzeptor-Paares berücksichtigt, wird von Pieper et al. beschrieben. Das hier vorgestellte *funneling diffuse-light re-directioning*-System (FunDiLight-System) beschreibt einen LSC, der als Donor Cumarin 1 und als Akzeptor Cumarin 6 verwendet. Dabei liegt der Donor mit einer 15-fachen Konzentration vor um eine sehr gute Lichtsammlung durch den Donor zu

gewährleisten, zeitgleich aber auch die Reabsorptionsverluste durch eine geringere Akzeptorkonzentration möglichst klein zu halten. Eine mechanische Verstreckung der Polymermatrix führt zu einer Orientierung der Akzeptormoleküle entlang der Verstreckungsrichtung, während der Donor Cumarin 1 weiterhin zufällig orientiert vorliegt. Somit kann der Donor das Licht aus jedem Einfallswinkel optimal aufnehmen, während der ausgerichtete Akzeptor das Licht gerichtet auf die PV-Zelle leitet. Die Donormoleküle weisen somit eine isotrope Abstrahlcharakteristik auf, während die Akzeptormoleküle eine anisotrope Abstrahlcharakteristik aufweisen. Das von Pieper et al. beschriebene LSC-System ist schematisch in der nachstehenden Abbildung 16 dargestellt.^[17]

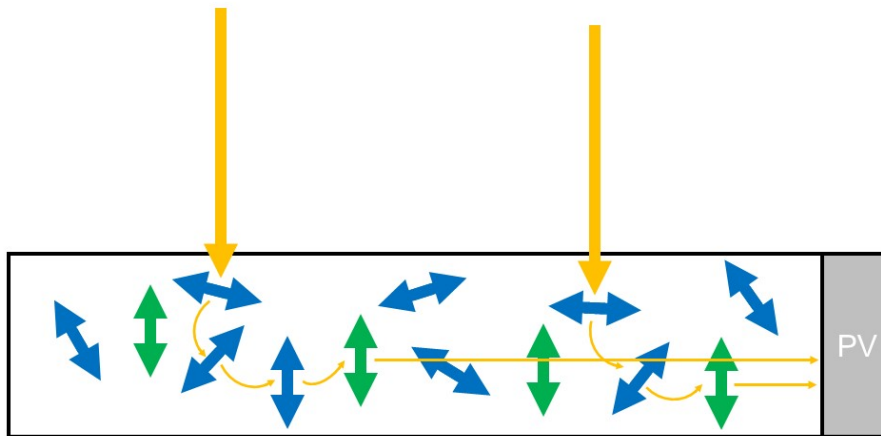


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines FRET-LSC nach Pieper et al. Die Donormoleküle (blaue Doppelpfeile) liegen zufällig orientiert vor, während die Akzeptormoleküle (grüne Doppelpfeile) alle parallel zur PV-Zelle ausgerichtet sind. Die Donormoleküle absorbieren das Sonnenlicht (gelbe Pfeile). Durch Donormigration gelangt das Licht zu Donormolekülen, die parallel zu den ausgerichteten Akzeptormolekülen liegen, sodass ein Energietransfer nach Förster begünstigt stattfindet. Die ausgerichteten Akzeptormoleküle können das Emissionslicht effizient auf die PV-Zelle weiterleiten.

Die Doppelpfeile in der Abbildung 16 veranschaulichen dabei das Übergangsdipolmoment der Farbstoffe. Die blauen Doppelpfeile stellen den zufällig orientierten Donor dar, während die grünen Doppelpfeile den Akzeptor darstellen, der parallel zur PV-Zelle ausgerichtet ist, um eine effiziente Energieübertragung zu gewährleisten. Das einfallende Sonnenlicht wird von den Donormolekülen absorbiert und auf einen weiteren Donor emittiert, solange bis ein Donor mit einer begünstigten Orientierung des Übergangsdipolmoments zum Übergangsdipolmoment des Akzeptors das Emissionslicht auf diesen Akzeptor übertragen kann. Der

dem Förster-Energietransfer vorangegangene Prozess wird als Donormigration bezeichnet. Pieper et al. beschreibt hier somit einen FRET-LSC, der hohe Energietransfereffizienzen von über 80% aufweist und aufgrund der zufällig orientierten Donormoleküle auch diffuses Licht nutzbar macht.^[17] Auch Tummeltshammer et al. beschreibt in der Literatur einen FRET-LSC mit einem nicht-dichroitischen Donor und homöotrop ausgerichteten Akzeptoren in einem zwei zu eins Überschuss auf Seiten des Donors. Die Studie zeigt eine Zunahme der optischen Effizienz η_{opt} um 82,9% im Vergleich zu einem LSC mit nur einem willkürlich orientierten Farbstoffmolekül.^[98] Auf der Grundlage des Ansatzes von Pieper et al. soll auch das in dieser Arbeit vorgestellte LSC-System basieren.

Ein weiterer zuvor beschriebener Verlust resultiert, da die Luminophore nur bestimmte Wellenlängen absorbieren, sodass ein Teil des Lichts durch den Wellenleiter hindurch transmittiert. Um daher alle Wellenlängen des sichtbaren Spektrums zu nutzen, kann ein Tandem-LSC verwendet werden. Dieser besteht aus mehreren Schichten von einzelnen LSC. Jede dieser Schichten absorbiert dabei einen Teil des sichtbaren Spektralbereichs.^[17,42,97,99,100] Der prinzipielle Aufbau eines solchen Mehrfach-LSC ist in der Abbildung 17 dargestellt.

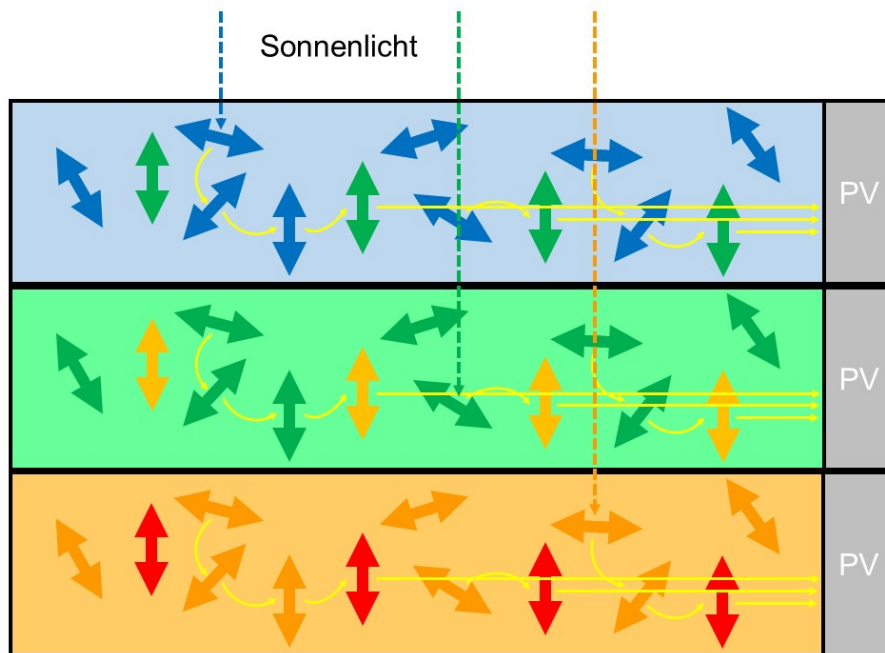


Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Tandem-LSC. Das einfallende Licht (gepunktete Pfeile) wird wellenlängenabhängig in den einzelnen LSC-Schichten von den Luminophoren absorbiert. Die Farbe des LSC zeigt dabei an, welche Wellenlänge in der jeweiligen Schicht von den gleichgefärbten Donormolekülen absorbiert und somit letztendlich in elektrische Energie umgewandelt wird. Die ausgerichteten Akzeptoren sind in der Farbe des Emissionslichts gekennzeichnet.

Zu jeder einzelnen Schicht gehört, wie auch von Pieper et al. dargestellt, ein separates Donor-Akzeptor-Paar und eine geeignete PV-Zelle.^[17]

Die Donormoleküle sind hier in der gleichen Farbe dargestellt, wie der dazugehörige LSC,

um zu verdeutlichen, welcher Wellenlängenbereich in dieser Schicht genutzt wird. Die Akzeptormoleküle weisen hier die Farbe der Emissionswellenlänge auf, während das emittierte Licht vereinfacht als gelbe Strahlen dargestellt auf die PV-Zelle fällt. In der obersten Schicht absorbiert der Donor Wellenlängen im blauen Spektralbereich des Lichts, während der Akzeptor das dazu rotverschobene grüne Licht emittiert. In der mittleren Schicht wird grünes Licht absorbiert und gelbes Licht emittiert und in der untersten Schicht wird orangenes Licht absorbiert und rotes Licht emittiert. Wie auch im zuvor beschriebenen System weist jeder LSC zufällig orientierte Donormoleküle und parallel orientierte Akzeptormoleküle mit einem deutlichen Konzentrationsüberschuss des Donors auf. Während das einfallende Sonnenlicht des blauen Spektralbereichs bereits von der obersten Schicht absorbiert wird, transmittiert das Licht des grünen sowie orangenen Spektralbereichs durch die oberste Polymerschicht hindurch, bis es auf die LSC-Schicht trifft, welche Luminophore enthält, die die entsprechenden Wellenlängen nutzen können. Somit können durch einen Tandem-LSC aus einer Vielzahl von LSC-Schichten sämtliche Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereichs genutzt werden ohne das ein Großteil des Lichts einfach durch die Polymermatrix hindurchtransmittiert, so wie es im vierten Verlustprozess in der Abbildung 13 illustriert wird.

2.5.4 Luminophore

Bei einem LSC ist die Wahl des Luminophors ausschlaggebend für die Effizienz der Lichtsammmlung und Lichtweiterleitung. Es gibt einige Kriterien zur Auswahl eines geeigneten Luminophors für die Anwendung im LSC. Um eine möglichst effiziente Lichtweiterleitung zu realisieren, werden Luminophore mit einer hohen FQY ausgewählt. Damit ein großer Teil des Spektralbereichs genutzt werden kann, sollten die Luminophore eine möglichst breite Absorptionsbande aufweisen mit einer hohen Absorptionseffizienz über den gesamten Bereich. Um die zuvor beschriebenen Reabsorptionsverluste kleinzuhalten, sollten die Farbstoffe große Stokes-Verschiebungen zeigen (siehe Kapitel 2.5.3). Des Weiteren sollten die Luminophore schmale Emissionsspektren besitzen, welche zur Bandlücke der PV-Zelle passen, um eine optimale Konvertierung des Lichts durch die PV-Zelle zu erreichen. Um die Luminophore in den Wellenleiter zu integrieren, sollte eine geeignete Löslichkeit des Luminophors in Bezug auf die Polymermatrix vorliegen. Eine hohe Resistenz der Luminophore gegenüber Hitze oder photochemischen Abbau führt zu einer langen Lebensdauer des LSC.^[7,8,101]

Bei der Anwendung eines FRET-LSC wie nach Pieper et al. beschrieben, muss zudem eine hohe Quantenausbeute des Energietransfers nach Förster Φ_{ET} , die aus einem großen Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum des Donorfarbstoffs und dem Absorptionsspektrum des Akzeptorfarbstoffs resultiert, vorliegen. Des Weiteren soll wie zuvor beschrieben der Verlustkegel gering gehalten werden, indem der Akzeptor durch mechanische Verstreckung eine Vorzugsausrichtung erfährt.^[7,17]

Um ein solches Donor-Akzeptor-Paar zu finden, wird im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl von organischen Farbstoffen als potentielle Luminophore für den LSC getestet. Der Ansatz besteht darin diverse Farbstoffe mit hoher FQY einzeln in einer Polymermatrix einzubetten, mechanisch zu verstrecken und anschließend auf eine Ausrichtung des Farbstoffes zu testen, sodass potentielle Akzeptoren gefunden werden, welche daraufhin mit passenden Donorfarbstoffen in einen FRET-LSC integriert werden können. Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit getesteten Farbstoffe sind in der Abbildung 18 dargestellt und werden in den Tabellen 2 und 3 im Kapitel 4.1 aufgeführt.

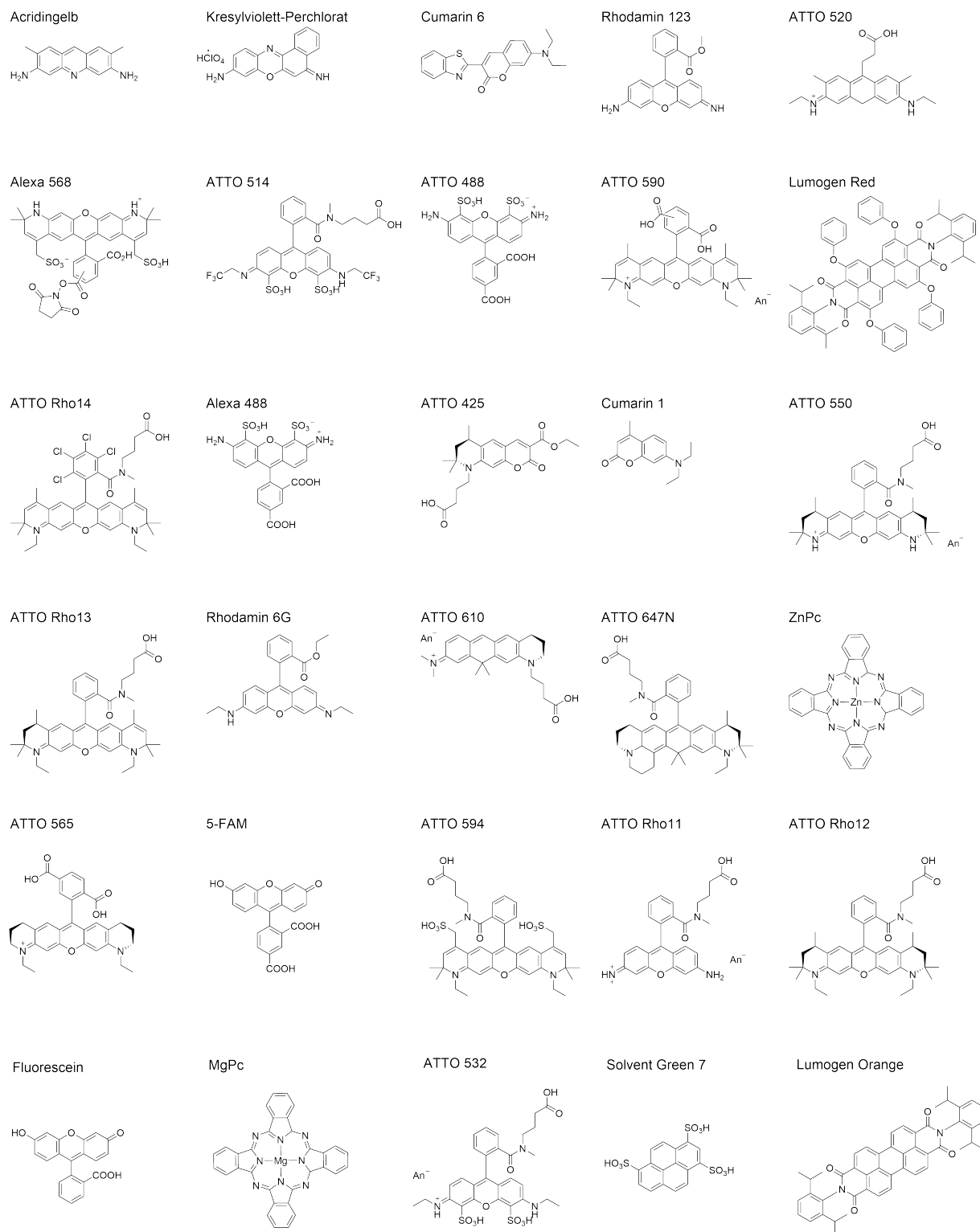


Abbildung 18: Darstellung von Molekülstrukturen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Luminophore

Die organischen Verbindungen weisen konjugierte aromatische π -Systeme auf mit planaren Strukturen. Durch die Absorption des sichtbaren Lichts gehen die π -Elektronen der Moleküle vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand über. In der Folge kommt es zur Fluoreszenz, die zu einer Entvölkerung des elektronisch angeregten

Zustandes führt.^[32,33] Der genaue Mechanismus wurde bereits in Kapitel 2.3 dargestellt. Der Förster-Energietransfer zwischen den Luminophoren findet bei einer parallelen Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zueinander begünstigt statt (siehe Kapitel 2.4).^[33–35] Die Übergangsdipolmomente der Moleküle liegen in den meisten Fällen in der planaren Ebene des konjugierten π -Systems, wie am Beispiel des Moleküls Rhodamin 123 in Abbildung 19 exemplarisch dargestellt.^[15,72,102–106]

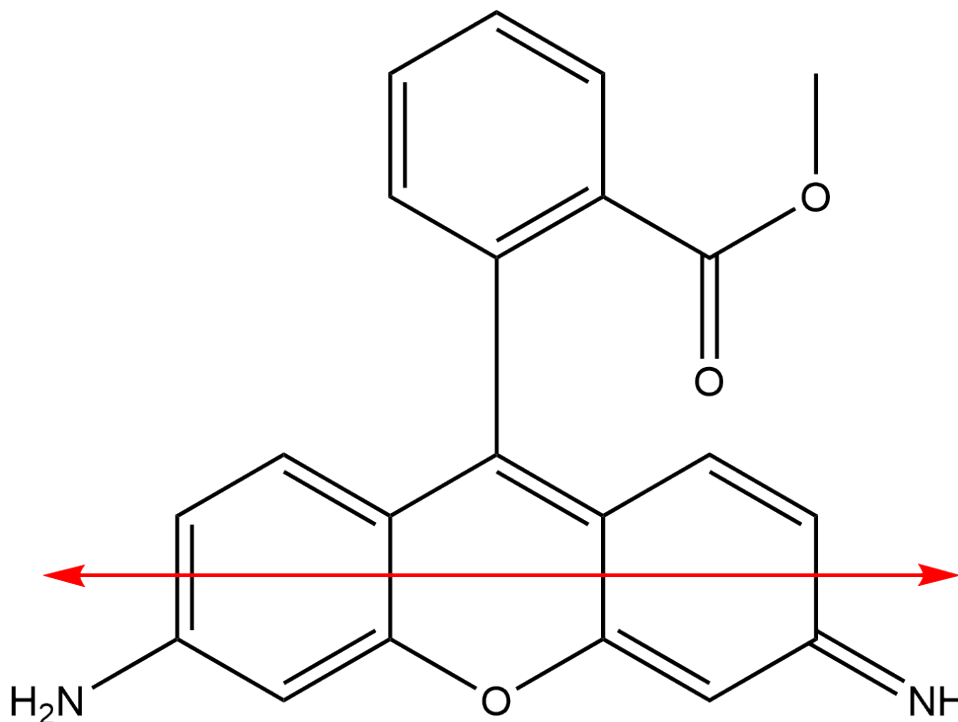


Abbildung 19: Darstellung der Molekülstruktur von Rhodamin 123 und dem Übergangsdipolmoment (roter Doppelpfeil), welches sich in der planaren Ebene des konjugierten π -Systems befindet

Neben den zuvor vorgestellten organischen Farbstoffen finden allerdings wie bereits erwähnt auch QDs, Seltene Erden und halbleitende Polymere Anwendung in der LSC-Forschung.^[7,107–110] Daher soll in diesem Kapitel auch ein kleiner Einblick in die beiden Erstgenannten als potentielle Luminophore gegeben werden.

Die QDs sind Nanopartikel mit Größenordnungen von 10 bis 100 nm und weisen einige Vorteile auf, die sie als potenzielle Luminophore in der LSC-Forschung attraktiv machen. So kann zum Beispiel die Breite des Absorptionsspektrums durch den Durchmesser der QDs variiert werden. Folglich können QDs einen deutlich größeren Teil des sichtbaren Spektralbereichs absorbieren als organische Luminophore.^[7] Die kolloidalen InP-QDs sind beispielsweise in der Lage das komplette Spektrum des sichtbaren Lichts zu absorbieren.^[111] Daneben hängt die Stokes-Verschiebung ebenfalls von der Größe der QDs ab.^[112,113] Aus der Literatur ist ebenfalls bekannt, dass die QDs eine hohe Photostabilität erreichen können, sofern sie in einer Matrix eingebettet sind.^[90] Dagegen weisen sie den Nachteil auf, dass die QDs außerhalb dieser Matrix eine starke Empfindlichkeit gegenüber Luft und

Licht zeigen.^[114–116] Verschiedene Studien belegen, dass die Matrix eine Blauverschiebung des Absorptions- und des Emissionsspektrums zur Folge hat, was aus Oxidationsprozessen an der Oberfläche resultiert.^[82,116,117] Des Weiteren wirkt sich die Matrix auch auf die Emissionsintensität der QDs aus.^[82]

Ein weiteres potenzielles Luminophor stellen die Seltenen Erden dar, welche neben hoher Photostabilität auch große Stokes-Verschiebungen aufweisen. Diese zeigen im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen QDs allerdings schmale Absorptionsbanden.^[7] In den meisten Fällen werden Komplexe der Seltenen Erden als Luminophore in der LSC-Forschung verwendet, da durch die Komplexbildung zwischen den Ionen der Seltenen Erden mit organischen Liganden die Absorptionsintensität erhöht wird.^[94,118,119] Die organischen Liganden führen allerdings auch zu verkürzten Lebensdauern der Moleküle. Die Liganden absorbieren das Licht, sodass es zu einer Anregung der Elektronen vom elektronischen Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 kommt. Im Anschluss führt ein ISC-Prozess zum Übergang in den angeregten Triplett-Zustand T_1 des Liganden. Dieser kann anschließend die Energie auf die Seltene Erde übertragen. Aus den zahlreichen Energietransferprozessen resultieren die hohen Stokes-Verschiebungen von über 200 nm.^[7] Ein Beispiel für ein solches System liefert Moudem et al. mit einem Eu^{3+} -Komplex. Dieser absorbiert im Ultraviolettstrahlungsbereich (UV-Bereich) bei unter 350 nm und emittiert bei 613 nm mit einer FQY von 86% in PMMA.^[119] Eine Studie von Katsagounos belegt, dass Europium-Komplexe höhere Lumineszenzen zeigen als einzelne Europium-Ionen. Dabei wird in einem LSC die Effizienz der multikristallinen Silizium-Solarzelle um 17% für einen Komplex mit einem Pyridin-Derivat als Ligand erhöht im Vergleich zu einem LSC mit dem reinen Europium-Ion.^[120] Weitere Beispiele für in der Literatur aufgeführte Seltene Erden sind Neodymium (Nd^{3+}), Ytterbium (Yb^{3+}), Uranyl-Ionen (UO_2^{2+}) und Chromium (III)-Ionen.^[121–123]

Dennoch werden im Rahmen dieser Arbeit organische Farbstoffe als Luminophore getestet, anstelle von Quantum Dots oder Seltenen Erden. Diese Wahl hat unterschiedliche Gründe. Da der hier angestrebte LSC vor allem auch diffuses Licht nutzbar machen soll, so wie das von Pieper et al. beschriebene System, wird ein FRET-LSC aus Donor- und Akzeptorfarbstoffen bevorzugt.^[17] Es wäre in dem Rahmen auch ein FRET-LSC denkbar mit QDs als Donoren, die aufgrund ihres breiten Absorptionsspektrums den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdecken.^[7,111] Eine Tandem-Solarzelle aus mehreren Schichten mit organischen Farbstoffen, so wie es von Pieper et al. beschrieben wird, kann allerdings genauso das gesamte Spektrum des sichtbaren Spektralbereichs abdecken.^[17] Dabei können vor allem Farbstoffe verwendet werden, die eine höhere FQY aufweisen als die in der Literatur im Rahmen von LSC-Forschung verwendeten QDs. Die von Coropceanu et al. beschriebenen CdSe/CdS-Kern/Hülle-QDs zeigen eine FQY von 86%, während die PbSe-QDs nach Waldron et al. etwa 70% erreichen und die CdSe/ZnS-QDs von Brennan et al. 79-83%.^[124–126] Demgegenüber zeigen einige der hier verwendeten Farbstoffe eine FQY

von 90-99% (siehe Tabelle 2 und 3). Als Beispiel sollen an der Stelle die Farbstoffe Solvent Green 7 mit einer FQY von 99% und Rhodamin 123 mit einer FQY von 90% genannt werden, da auf diese im späteren Verlauf dieser Arbeit genauer eingegangen wird.^[127–129] Ein weiterer Vorteil der organischen Farbstoffe gegenüber den QDs und den Seltenen Erden ist eine geringere Toxizität.^[7,130] Im Falle der QDs gibt es entgegen der Annahme vorliegender Toxizität auch Studien, die diesen Aspekt relativieren. So zeigt beispielsweise eine Studie von Hauck et al., bei der die langfristige Auswirkung von CdSe/ZnS-Kern/Hülle-QDs auf Ratten untersucht wurde, keine signifikanten toxischen Auswirkungen.^[131] Dennoch bleibt festzuhalten, dass abhängig vom Material der QDs auch unterschiedliche Auswirkungen zu erwarten sind. Ein weiterer Vorteil der organischen Farbstoffe sowie der Seltenen Erden ist die höhere Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen, wie z.B. Licht und Luft.^[7,132] Hardman et al. konnten in einer Studie von 2006 auch einen direkten Zusammenhang zwischen der Stabilität von QDs und ihrer Toxizität feststellen.^[7,132] Weiterhin müssen die organischen Farbstoffe nicht aufwendig synthetisiert werden, so wie die QDs und sind auch deutlich kostengünstiger.^[7,125,133,134] Ein Vergleich der Stokes-Verschiebungen zeigt aber einen deutlichen Vorteil auf Seiten der QDs gegenüber den organischen Farbstoffen. So zeigt Solvent Green 7 in der Polymermatrix eine Stokes-Verschiebung von 47 nm und Rhodamin 123 eine Verschiebung von 20 nm (siehe Tabelle 2 und 3), während beispielweise die QDs von Waldron et al. Stokes-Verschiebungen von 70 bis 93 nm aufweisen, was zu geringeren Reabsorptionsverlusten bei den QDs führt.^[126] Daher bleiben sowohl die Seltenen Erden, aber insbesondere auch die QDs interessante Alternativen als Luminophore in der gegenwärtigen und zukünftigen LSC-Forschung. Dabei zeigen gerade die Carbon-QDs in der aktuellen Forschung zuletzt Anwendung, aufgrund ihrer Umweltfreundlichkeit, ihrer Kosteneffizienz und der einfachen Synthese.^[135]

Ein entscheidender Nachteil der organischen Farbstoffe wurde bereits in den Kapiteln 2.5.2 und 2.5.3 beschrieben. Aufgrund der hohen Farbstoffkonzentration treten Reabsorptionseffekte auf. Daraus resultiert eine bathochrome Verschiebung des Emissionsspektrums.^[7,8] Bei organischen Farbstoffen kommt es zudem häufig zu einer Aggregatbildung, wie z.B. von Excimeren, die ein Fluoreszenzquenching zur Folge hat.^[136] Es handelt sich um das sogenannte *aggregation-caused-quenching* (ACQ).^[7,137,138] Weiterhin ist durch die Aggregatbildung eine stärkere Rotverschiebung als bei den einzelnen Farbstoffmolekülen zu erkennen.^[136,139,140] Die hohen Farbstoffkonzentrationen führen außerdem zu Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffen, sodass es zu Photobleichung kommen kann.^[136] Diverse Studien zeigen, dass die Aggregatbildung zu Streulichtverlusten führt.^[8,64,141] Nach Chou et al. resultierte aus dieser Streuung allerdings sogar eine Steigerung der Effizienz des LSC bei der Weiterleitung des in der Matrix eingeschlossenen Lichts auf die PV-Zelle.^[141] Um die Aggregatbildung zu minimieren, können sterisch anspruchsvolle sperrige Substituenten an das Chromophorgerüst angebracht werden, da so die π - π -Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffen verringert werden.^[136,138,142] Hong et al. konnte dagegen zeigen, dass bei

Luminophoren, welche in Lösung gar keine Fluoreszenzemission aufweisen, eine sehr hohe Fluoreszenzemission im aggregierten Zustand im Festkörper zu finden ist. Man spricht hierbei von *aggregation-induced emission* (AIE). Diese Moleküle zeigen im Gegensatz zu den ACQ keine flache scheibenförmige Struktur, sondern eine Propellerstruktur mit vier peripherischen Rotoren, wie zum Beispiel das Tetraphenylethen. Aufgrund der verdrehten Molekülstrukturen bleiben mögliche π - π -Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffen weitestgehend aus, sodass eine starke Fluoreszenzemission resultiert.^[138]

Um dennoch sowohl Reabsorptionsverluste als auch die Aggregatbildung zu minimieren, wird ein Zweifarbstoff-FRET-System verwendet mit einer deutlich geringeren Konzentration des Akzeptors. Die benötigte Konzentration muss hoch genug gewählt werden, dass möglichst viel Licht gesammelt und weitergeleitet werden kann, aber dennoch nicht zu hoch um die Reabsorptionseffekte und das Fluoreszenzquenching durch Aggregatbildung kleinzuhalten. Aus diesem Grund wird eine Reihe mit unterschiedlichen Konzentrationen für den Donor- und den Akzeptorfarbstoff in einem LSC-System getestet bis das optimale Konzentrationsverhältnis ermittelt wurde (siehe Kapitel 4.1).

2.5.5 Die Polymermatrix

Neben den Luminophoren hat auch das Hostmaterial des Wellenführers einen direkten Einfluss auf die optische Effizienz des LSC und damit verbunden auch auf die Absorption der Luminophore. Ein optimaler Wellenleiter sollte die folgenden vier Eigenschaften aufweisen.^[143]

- Der Wellenleiter sollte über einen möglichst kleinen Brechungsindex verfügen um Reflektionen an der Oberfläche zu minimieren, aber dennoch groß genug sein um die TIR von sichtbarem und Nahinfrarot (NIR)-Licht zu gewährleisten. Der optimale Wert soll bei $n \approx 2$ liegen.^[144] In der Regel werden allerdings Wellenführer mit einem Brechungsindex von $n \approx 1,5$ verwendet, was sowohl auf die meisten Polymere als auch auf Glas zutrifft.
- Das Hostmaterial sollte eine gute Löslichkeit in einem Lösemittel aufweisen, welches ebenfalls die entsprechenden Luminophore gut löst. Hiermit wird eine Aggregatbildung minimiert und damit verbundene Streuungsprozesse.
- Der Wellenleiter sollte eine hohe Transparenz gegenüber sichtbarem, NIR- sowie UV-Licht zeigen.

- In der Anwendung sollte eine gute Resistenz gegenüber äußeren Einflüssen durch die Umwelt, die Temperatur, etc. vorliegen.

Die Vorteile von Glas als Hostmaterial sind die hervorragenden optischen Eigenschaften, mechanische Widerstandsfähigkeit, chemische Resistenz und die Stabilität vor Umwelteinflüssen oder sogar Feuer. Demgegenüber zeigt Glas den Nachteil, dass Verarbeitungstemperaturen extrem hoch sind und bei diesen Temperaturen die meisten Farbstoffe zerstört werden.^[143] Ein Beispiel wäre Lumogen Red, welches bei Temperaturen von über 300°C chemisch zersetzt wird.^[145] Allerdings wird Glas bei Temperaturen von bis zu 1100°C verarbeitet.^[146] In der Literatur werden von Zettl et al. 8 unterschiedliche Hostmaterialien untersucht. Dabei handelt es sich um PMMA, Polystyrol (PS), Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN) und fünf verschiedene Varianten von PC. Die getesteten Kriterien waren optische Transparenz für Photonen im sichtbaren und NIR-Bereich, Umweltfreundlichkeit, gute Löslichkeit der Farbstoffe und kommerzielle Verfügbarkeit. Desweiteren wurde die Absorbanz gemessen sowie die Kantenemission der Farbstoffe, aus der die gesamte optische Effizienz ermittelt wurde. Das Ergebnis zeigt, dass sowohl PMMA als auch einige PC-Varianten die höchste optische Dichte und die höchste Emissionsintensität an den Kanten aufweisen und damit verbunden auch die höchste optische Effizienz. Auch die weiteren Kriterien sprechen demnach für PMMA und PC als potentielle Hostmaterialien.^[143] Das PMMA ist eines der Polymere mit der häufigsten Anwendung in der LSC-Forschung.^[7,8,143] Ein Grund hierfür sind die sehr guten Materialeigenschaften. Dazu gehört die Transparenz gegenüber sichtbarem und NIR-Licht, ein geeigneter Brechungsindex $n \approx 1,5$, die gute Löslichkeit von Fluoreszenzfarbstoffen in diesem Polymer, keine verbundene Gefährdung der Umwelt und es können hohe Farbstoffkonzentrationen erreicht werden, bis Quenching-Effekte auftreten.^[147] Ein Nachteil von PMMA ist die geringe mechanische Resistenz und damit verbunden eine geringe Bruchfestigkeit, was insbesondere im Rahmen des zuvor angesprochenen LSC-Systems, welches einer mechanischen Verstreckung unterliegen soll, um eine Ausrichtbarkeit der Luminophore zu erzielen, von massiver Bedeutung ist.^[148]

Die Studie von Hanle et al. zeigt den direkten Zusammenhang zwischen dem Grad der Verstreckung und der Orientierung der Farbstoffmoleküle. Dabei steigt die Lumineszenzpolarisation der Farbstoffe mit steigendem Grad der Verstreckung bis zu einem gewissen Maximum. Verstreckungsgrade, die über diesen Maximalwert hinausgehen, führen zu einer geringeren Lumineszenzpolarisation.^[149] Daher sollte ein geeignetes Polymer eine hohe Bruchfestigkeit aufweisen, sodass hohe Verstreckungsgrade erzielt werden können. Allerdings zeigen weiche Folien mit einer starken Verformbarkeit, dass diese nach dem Verstrecken wieder in den Ausgangszustand ohne Orientierung übergehen.^[150] Daher sollte das optimale Polymer nicht zu steif, aber auch nicht zu weich sein.

Ein weiteres aus der Literatur bekanntes Polymer aus der LSC-Forschung ist das PVA.^[105,149,151–155]

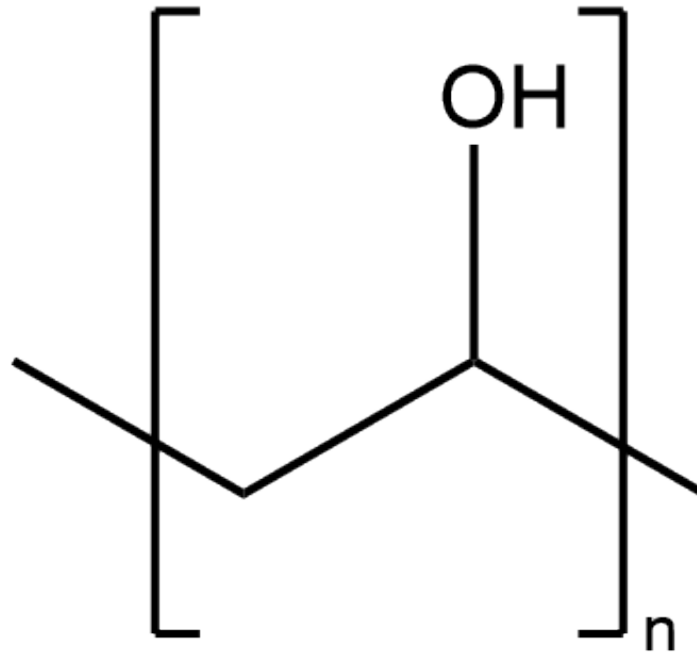


Abbildung 20: Darstellung der Molekülstruktur von Polyvinylalkohol

In der Literatur beschreibt Kreinhöfner et al. bereits 1961 eine Verpackungsfolie aus PVA. Diese zeigt hohe Transparenz sowie eine gute Beständigkeit gegenüber Licht und organischen Lösemitteln. Kreinhöfner et al. stellten in ihrer Studie fest, dass einige Eigenschaften, wie Wasserlöslichkeit, Dehnbarkeit und Reißfestigkeit, von dem Hydrolysegrad, dem Polymerisationsgrad, dem Wassergehalt und den enthaltenen Weichmachern abhängt.^[156] Die Luminophore werden durch den Lösungsvorgang in das PVA mit eingebettet. Laut Literatur liegen in Hochpolymeren kristalline und amorphe Bereiche vor.^[157] Eine Einbettung in die kristallinen Bereiche ist eher unwahrscheinlich, da sich sonst die Gitterstruktur für die großen Farbstoffmoleküle aufweiten müsste.^[158] Aus diesem Grund vermutete schon Hanle et al. im Jahr 1958, dass die Farbstoffmoleküle an den Kettenmolekülen der amorphen Bereiche der PVA-Folie adsorbieren.^[149] Eine zuvor erwähnte mechanische Verstreckung einer PVA-Folie, welche Farbstoffe enthält, führt zu einer Streckung der knäuelartigen Polymerketten. Dieser Verstreckungsprozess wird durch hohe Temperaturen begünstigt, die oberhalb der Glasübergangstemperatur von 85°C liegen. Das anschließende Absinken der Temperatur führt dazu, dass die Polymerketten im gestreckten Zustand verbleiben.^[159] Laut Literatur wird bei der Verstreckung von farbstoffdotierten Polymerfilmen durch diesen Prozess neben der Orientierung des Polymers auch eine Orientierung der Farbstoffe erzielt.^[17,160] Die Studie von Krause et al. weist mit Hilfe von Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie eine Orientierung von Perylendiimidmolekülen, die in einen Polymethylacrylatfilm eingebettet sind, in Folge einer Verstreckung dieses Polymerfilms nach.^[160] Des Weiteren konnte Pieper et al. die Ausrichtung von Cumarin 6 in einem LSC durch die Verstreckung des Wellenführers aus PVA ebenfalls mit Hilfe von Einzelmolekülmikroskopie sowie Fluoreszenzanisotropie nachweisen.^[17] Da in der Literatur schon

bei einigen Farbstoffen eine Orientierung durch einen Verstreckungsprozess in einer Polymermatrix aus PVA beschrieben wurde, scheint PVA ein vielversprechendes Material für den Wellenführer zu sein. So beschreibt Frackowiak et al. eine Orientierung von einigen Phthalocyaninen, während Hanle et al. die Orientierung von Trypaflavin, Acridingelb, Thiazolgelb und Auramin in PVA-Folien durch mechanische Verstreckung nachweisen konnte.^[149,153]

2.6 Analysemethoden

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige Analysemethoden verwendet um die farbstoffdotierten Polymerfolien auf die Orientierung der Farbstoffe in der Folie sowie auf die Kinetik des Energietransferprozesses zwischen den Farbstoffmolekülen zu untersuchen. Diese Analysemethoden sollen im Folgenden genauer erläutert werden.

2.6.1 Fluoreszenzanisotropie

Zur Ermittlung der Fluoreszenzpolarisation eines Farbstoffes wird der in Abbildung 21 dargestellte Aufbau verwendet.

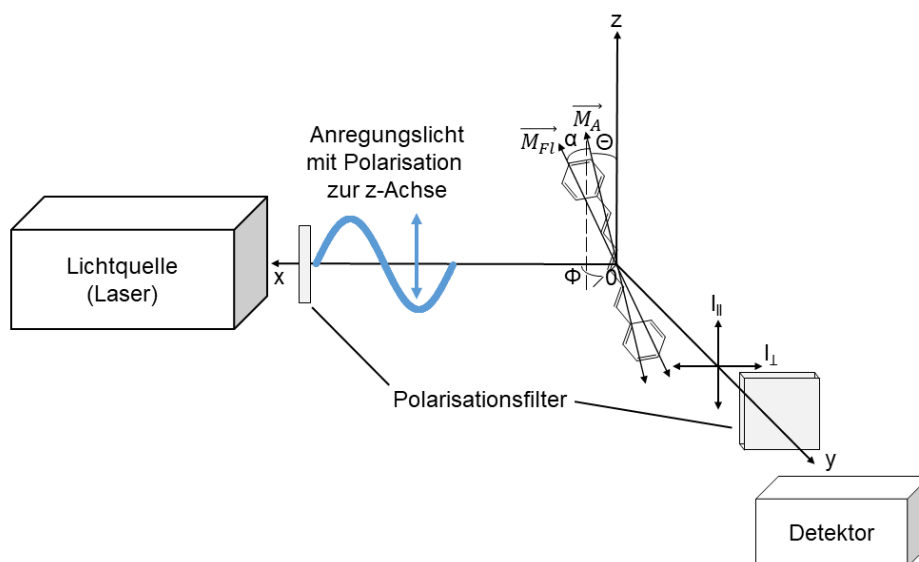


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Fluoreszenzpolarisationsmessung. Als Beispiel wird das Molekül 1,6 Diphenyl-1,3,5-hexatrien abgebildet. Die Vektoren \vec{M}_A und \vec{M}_{Fl} sind die Übergangsdipolmomente der Absorption und der Fluoreszenzemission. Der Winkel zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten ist der Winkel α . Der Winkel Θ beschreibt den Winkel zwischen dem Molekül und der z-Achse, während der Winkel Φ den Winkel zwischen dem Molekül und der x-Achse beschreibt. Es handelt sich um eine eigene Darstellung in Anlehnung an Walla (2014).^[33]

Eine Lichtquelle sendet Anregungslicht aus, welches entlang der x-Achse durch einen Polarisationsfilter gelangt, sodass das Licht in der Folge eine Polarisation zur z-Achse zeigt bis es schließlich auf die Probe trifft. In der Abbildung 21 ist exemplarisch eine Probe, welche 1,6 Diphenyl-1,3,5-hexatrien-Moleküle enthält, dargestellt. Die Farbstoffe mit

einem Übergangsdipolmoment, welches möglichst parallel zum Polarisationsvektor des Anregungslichts liegt, werden bevorzugt angeregt. Man spricht hierbei von PhotoSelektion. In den meisten Fällen zeigt das Übergangsdipolmoment der Fluoreszenzemission \vec{M}_{Fl} eine sehr ähnliche Orientierung wie das Übergangsdipolmoment der Absorption \vec{M}_A . Folglich weisen die emittierten Photonen vorzugsweise den gleichen Polarisationsvektor auf wie das Anregungslicht. Das emittierte Fluoreszenzlicht gelangt entlang der y-Achse auf den Detektor. Vor dem Detektor befindet sich ein weiterer Polarisationsfilter, der ausschließlich Fluoreszenzlicht auf den Detektor lässt, welches eine Polarisation zeigt, die parallel oder orthogonal zur Polarisation des Anregungslichts liegt. Die so erhaltenen Intensitäten werden als I_{\parallel} und I_{\perp} bezeichnet. Mit Hilfe dieser Intensitäten lässt sich die Fluoreszenzanisotropie r gemäß Gleichung (21) berechnen.^[32,33]

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (21)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Fluoreszenzspektrometer mit einem Emissionskanal verwendet. Es handelt sich hierbei um die L-Format-Methode, die aus vier Einzelmessungen besteht. Der Monochromator im Detektionstrahlengang des Spektrometers weist unterschiedliche Transmissionsgrade für horizontal und vertikal polarisiertes Licht auf. Folglich können keine absoluten Intensitäten verglichen werden, sodass eine Berechnung mit den Größen aus Formel (21) hinfällig ist. Stattdessen werden die vier Größen I_{vv} , I_{vh} , I_{hh} und I_{hv} verwendet. Der erste Polarisationsfilter sorgt dafür, dass ausschließlich vertikales oder horizontales Anregungslicht auf die Probe fallen, während der zweite Polarisationsfilter dafür sorgt, dass ausschließlich vertikales oder horizontales Emissionslicht auf den Detektor gelangen. Somit geben die Indizes v und h die Polarisation des entsprechenden Lichts an. Der erste Buchstabe im Index gibt dabei die Polarisation des Anregungslichts an, während der zweite Buchstabe im Index die Polarisation des Emissionslichts darstellt. Am Beispiel von I_{vh} bedeutet dies, dass vertikal polarisiertes Anregungslicht auf die Probe fällt und horizontal polarisiertes Emissionslicht detektiert wird. Um das Problem mit den unterschiedlichen Transmissionsgraden für vertikal und horizontal polarisiertes Licht am Monochromator zu umgehen, wird der Korrekturfaktor G eingesetzt. Dieser korrigiert die Kanäle I_{vv} und I_{vh} um eine Umrechnung in die Größen I_{\parallel} und I_{\perp} zu ermöglichen. Mit dem G -Faktor ergibt sich für die Fluoreszenzanisotropie r folgender Zusammenhang:^[32]

$$G = \frac{I_{hv}}{I_{hh}} \quad (22)$$

$$r = \frac{I_{vv} - G \cdot I_{vh}}{I_{vv} + 2G \cdot I_{vh}} \quad (23)$$

Bei dieser Analyseverfahren werden also vier Fluoreszenzanregungsspektren mit den entsprechenden Kombinationen der Anregungs- sowie Emissionspolarisation aufgenommen und anschließend nach Formel (23) die Fluoreszenzanisotropie r gegen die Wellenlänge des Anregungslichts dargestellt.

Über den Wert r hinaus wird in der Literatur von Pieper et al. ein Faktor beschrieben, der aus den vier Fluoreszenzanregungsspektren erhalten wird und Aufschluss über eine Vorzugsorientierung der Farbstoffe in Folge der mechanischen Verstreckung der Polymermatrix geben soll. So ist die Intensität mit unpolarisierter Anregung bei parallel polarisierter Detektion $I_{\parallel} = (I_{hh} + I_{vh})/2$ und bei orthogonal polarisierter Detektion $I_{\perp} = (I_{vv} + I_{hv})/2$. Somit ergibt sich der folgende Faktor $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$, der sich als Quotient aus den einzelnen Quotienten $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ von der verstreckten und der unverstreckten Polymerfolie zusammensetzt.^[17]

$$\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}(\text{verstreckt})}{\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}(\text{unverstreckt})} = \frac{\frac{(I_{hh}+I_{vh})}{(I_{vv}+I_{hv})}(\text{verstreckt})}{\frac{(I_{hh}+I_{vh})}{(I_{vv}+I_{hv})}(\text{unverstreckt})} \quad (24)$$

Bei einer Vorzugsorientierung entlang der Verstreckungsrichtung sollte der Faktor I_{\parallel} steigen, wenn die Probe mit horizontaler Verstreckungsrichtung im Strahlengang angebracht ist. In diesem Fall sollte der Faktor I_{\perp} abnehmen. Somit sollte im Vergleich mit der unverstreckten Folie ohne Vorzugsrichtung sich ein Faktor $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} > 1$ ergeben.

2.6.2 Ultrakurzzeitspektroskopie

Der Begriff Ultrakurzzeitspektroskopie beschreibt spektroskopische Methoden mit einer zeitlichen Auflösung im Femtosekundenbereich. Eine der grundlegenden Methoden der Ultrakurzzeitspektroskopie ist die Pump-Probe-Spektroskopie oder auch Anregungs-Abfrage-Experiment mit der FRET-Prozesse zeitaufgelöst untersucht werden können. Das Lasersystem setzt sich dabei aus zwei Strahlen zusammen. Der erste Strahl wird als Pump-Strahl bezeichnet und kann an die Absorptionswellenlänge des Donors angepasst werden. Der zweite Strahl wird als Probe-Strahl bezeichnet und kann an die Absorptionswellenlänge des Akzeptors angepasst werden. Der Donor wird durch den Pump-Strahl zum Zeitpunkt $t = 0$ angeregt. In der Folge kommt es zu einem Energietransfersprozess nach Förster zwischen dem Donor und dem Akzeptor, sodass der Akzeptor in den Anregungszustand S_1

übergeht. Je nach Messmethode kann der Probe-Strahl zu einer Anregung des Akzeptors aus dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 führen, sodass ein konkurrierender Prozess zum Energietransfer aus dem Donor vorliegt. In dem Fall spricht man vom *ground state bleaching* (zu Deutsch: Grundzustandsbleichen). Bei einer anderen Messmethode kann der Probe-Strahl zu einer Anregung der durch den Energietransfer angeregten Akzeptoren vom S_1 -Zustand in einen höheren angeregten Zustand S_n führen. Trifft der Probe-Strahl zeitversetzt zu einem Zeitpunkt $t > 0$ auf die Probe, so kann die Menge des Energietransfers zu diesem Zeitpunkt aus der abweichenden Absorption des Probe-Strahls erhalten werden. Somit gibt diese Messmethode Aufschluss über die Kinetik des Energietransfers, sodass Aussagen sowohl über den finalen Energietransferprozess vom Donor auf den ausgerichteten Akzeptor, aber auch über die Donormigration, gemacht werden können.^[33,161–163]

2.6.3 Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie

Mit Hilfe der dreidimensionalen Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie wird die dreidimensionale Lage der einzelnen Farbstoffmoleküle in der Polymerschicht ermittelt. Dabei wird die Probe mit Anregungspolarisationslicht aus drei unterschiedlichen Einfallsrichtungen bestrahlt. Die Proben müssen dabei geringe Farbstoffkonzentrationen aufweisen um einzelne Moleküle detektieren zu können. Das genaue Messverfahren wird im Kapitel 3.4 beschrieben. Die theoretischen Grundlagen der Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie können der Literatur entnommen werden.^[33,164]

2.6.4 Goniophotometrie

Die Goniophotometrie ist eine dreidimensionale winkelabhängige Verteilung der absoluten Emissionsintensität der Farbstoffmoleküle, die mit einem kalibrierten Powermeter gemessen wird. Darüber können Informationen über die Emissionscharakteristik und die Orientierung der Farbstoffmoleküle erhalten werden.^[165,166] So beschreiben Graf et al. beispielsweise in der Literatur die Untersuchung der winkelabhängigen Emissionsintensität von *organic light emitting diodes* (OLEDs), zu Deutsch Organische Leuchtdioden, mittels Goniophotometrie.^[165] Der genaue Messvorgang wird im Kapitel 3.5 erläutert.

3 Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt soll die Synthese der farbstoffdotierten LSC-Folien, die mechanische Verstreckung dieser Folien zur Ausrichtung der Farbstoffe sowie die Durchführung der Analyse mittels Fluoreszenzanisotropie, Pump-Probe-Ultrakurzzeitspektroskopie, Goniophotometrie und Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie dargestellt werden.

3.1 Folienherstellung und Folienpräparation

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Folien variieren in dem verwendeten Farbstoff und dem verwendeten Polymer. Ansonsten folgt das verwendete Herstellungsverfahren immer dem folgenden Muster, welches eine Weiterentwicklung des von Hyon (1989) in der Literatur beschriebenen Verfahrens ist. Die verwendeten Konzentrationen werden beim Farbstoffscreening benötigt, um mittels Fluoreszenzanisotropie eine mögliche Orientierung der Farbstoffe im Polymer festzustellen. Der Fluoreszenzfarbstoff wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, sodass die erhaltene Farbstofflösung eine Konzentration von $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M aufweist. Die Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben auf einer Heizplatte unter permanentem Rühren durch einen Magnetrührstäbchen erhitzt. Die Heiztemperatur wird dabei so angepasst, dass sie unter dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels liegt. Die verwendeten Lösungsmittel mit den dazugehörigen Heiztemperaturen in Abhängigkeit vom verwendeten Polymer sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Polymer	Lösungsmittel	Heiztemperatur in °C
PVA	DMSO	70
PMMA	THF	60
PPC	DMSO	70
SEBS	Toluol	70

Tabelle 1: Verwendete Lösungsmittel und Wahl der Heiztemperatur in Abhängigkeit vom Polymer

Nachdem die Lösung sich erwärmt hat, wird das entsprechende Polymer zugegeben. Je nach Polymer variiert die verwendete Menge. Für das Polymer PVA hat sich eine Menge von 10% (w/w) bewährt, während bei PMMA die optimale Menge zwischen 5% (w/w) und 15% (w/w) liegt und bei Polypropylencarbonat (PPC) sowie Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol (SEBS) eine Menge von ca. 27% (w/w) gewählt wird. Das Polymer wird erst nach dem Aufwärmen der Lösung zugegeben, da es ansonsten leicht anschnilzt ohne sich vollständig zu lösen und am Magnetrührstäbchen kleben bleibt und sich in der Folge nicht mehr lösen lässt. Anschließend wird die gesamte Lösung für zwei bis drei Stunden unter

Stickstoffatmosphäre bei 70°C gerührt. Es wird an der Stelle keine Temperatur über 70°C gewählt, da die verwendete Temperatur unter dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels liegen muss, was hierbei immer der Fall war, und die Farbstoffe nicht durch die Hitze zerstört werden sollen. Die entstehende zähflüssige farbstoffdotierte Polymerlösung wird für paar Minuten abgekühlt und bei ungefähr 50°C in kleine Petrischalen gegossen. Dabei werden ungefähr 4 g der Lösung in die Petrischale mit einem Durchmesser von 5,8 cm überführt. Die Petrischalen werden mehrere Tage bei erhöhter Temperatur in einem Trockenschrank gelagert bis die farbstoffdotierten Polymerfolien ausgehärtet sind. Je nach Lösungsmittel variieren der angelegte Druck und die verwendete Temperatur.

Wie zuvor erwähnt sollen die Farbstoffe in den Polymerfolien durch mechanische Verstreckung eine Vorzugsorientierung erhalten. Dazu wird zunächst ein 2,8 cm langes und 1,5 cm breites Stück aus der Polymerfolie geschnitten und mit Hilfe von anschraubbaren Gewichten an einem Schraubstock fixiert. Durch ständige Hitzezufuhr mit einem Heißluftföhn wird die Folie aus allen Richtungen gleichmäßig erwärmt, sodass diese in der Folge weicher und verformbar wird. Dadurch kann die farbstoffdotierte Polymerfolie mit Hilfe des Schraubstocks in eine Richtung verstreckt werden. Dabei werden Verstreckungsgrade um 400 bis 500% angestrebt, also eine Verstreckung auf das Fünf- bzw. Sechsfache. In der Literatur zeigt Pieper et al., dass bei diesen Verstreckungsgraden der höchste Orientierungsfaktor $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ gemessen wird.^[17] Die bei der Verstreckung verwendete Drehgeschwindigkeit des Schraubstocks sollte nicht zu groß sein, da es sonst zu milchigen Verfärbungen der Folie, Rissen oder Wellen in der Folie führt. Diese Fehlbildungen in der Polymermatrix können ebenfalls bei mangelhafter Hitzezufuhr während des Vorgangs auftreten. Die verstreckten Polymerfolien weisen eine Dicke von 50-60 µm auf.

Bei dem verwendeten PVA gibt es zwei unterschiedliche Arten, die sich in ihrem Hydrolysegrad und ihrem Molekulargewicht unterscheiden. Zum einen wird das PVA (vh-lw) und zum anderen das PVA (th-hw) der Firma *Alfa Aesar* verwendet. Die Abkürzungen „vh“ und „th“ beschreiben den Hydrolysegrad. Dabei steht „vh“ für vollhydrolysiert mit einem Hydrolysegrad von 98-99% und „th“ für teilhydrolysiert mit einem Hydrolysegrad von 87-89%. Die Abkürzungen „lw“ und „hw“ beschreiben wiederum das Molekulargewicht. Hierbei steht „lw“ für *low molecular weight* also ein geringes Molekulargewicht und „hw“ steht für *high molecular weight* also ein hohes Molekulargewicht. Auf der Grundlage von Pieper et al. wird für die LSC-Folien, die in DMSO gelöst werden, das PVA (vh-lw) benutzt, während bei den LSC-Folien, die im Ethanol/H₂O-Gemisch gelöst werden, das PVA (th-hw) benutzt wird.^[17] Da diese Kombination aus PVA-Sorte und dem Lösungsmittel bereits zuvor von Herrn Dr. Alexander Pieper untersucht und beschrieben wurde, wird sie im Rahmen dieser Arbeit nicht näher erläutert.

Das verwendete PMMA sowie das PPC sind von der Firma Sigma-Aldrich.

Im Fall des in dieser Arbeit vorgestellten FRET-Systems aus Solvent Green 7 (*Sigma-Aldrich*) und Rhodamin 123 (*Sigma-Aldrich*) wurde zur Synthese einer LSC-Folie folgender Ansatz gewählt. Es wurden 21,0 mg Solvent Green 7 und 1,5 mg Rhodamin 123 in 20 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) (*Carl Roth*) gelöst. Somit ergibt sich für Solvent Green 7 eine Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ M und für Rhodamin 123 eine Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ M. Die Lösung wurde auf der Heizplatte bei 70°C erhitzt und es wurde 2,2 mg von PVA (vh-lw) zugefügt. Danach wurde die Lösung für drei Stunden bei 70°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt und in Petrischalen gegossen. Die Petrischalen wurden drei Tage bei einem Druck von 200 mbar und einer Temperatur von 50°C im Trockenschrank aufbewahrt, sodass die gewünschten Polymerfolien resultierten. Diese Polymerfolien können mittels Fluoreszenzanisotropiemessungen, Goniophotometrie und Pump-Probe-Spektroskopie analysiert werden.

Allerdings war die Konzentration der Folien deutlich zu hoch für Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Messungen. Aus diesem Grund wurden nach einem identischem Ansatz Folien hergestellt, die ausschließlich den Akzeptor Rhodamin 123 enthielten. Dafür wurde eine Konzentration von ungefähr $5 \cdot 10^{-11}$ M gewählt. Ansonsten erfolgte die Synthese wie zuvor beschrieben.

Die erhaltenen Folien für die dreidimensionalen Einzelmolekül-Messungen wurden mit Entellan (Merck) zwischen zwei Deckgläschen fixiert. Die Deckgläschen wurden vorher gesäubert. Dafür wurden sie 30 min in einem Becherglas mit 2 M Kaliumhydroxidlösung (*Sigma-Aldrich*) in ein Ultraschallbad (2510MT Branson) gestellt. Anschließend wurden die Deckgläschen mehrfach mit Ethanol und bidestilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

3.2 Spektroskopiemessungen

Sämtliche in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten farbstoffdotierten Polymerfolien wurden spektroskopisch vermessen. Dafür wurde zunächst mit einem Absorptionsspektrometer (Modell: *Lambda 25* von der Firma *PerkinElmer*) das Absorptionsspektrum aufgenommen. Im Anschluss wurden die Fluoreszenzemission sowie die Fluoreszenzanregung ohne Polarisationsfilter und mit Polarisationsfilter mit einem Fluoreszenzspektrometer (Modell: *Cary Eclipse* von der Firma *Varian Medical Systems*) gemessen. Bei den Messungen mit Polarisationsfilter wurden dabei die in Kapitel 2.6.1 angesprochenen vier Intensitäten I_{hh} , I_{vh} , I_{hv} und I_{vv} erhalten. Alle Messungen wurden sowohl für die Polymerfolien, die keiner mechanischen Verstreckung unterlagen, als auch für die Polymerfolien mit mechanischer Verstreckung ausgeführt.

3.3 Pump-Probe Messungen

Der generelle Aufbau für die Pump-Probe-Spektroskopie wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[17,167,168] Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Aufbau allerdings erweitert um die zeitaufgelösten Energietransfer-Migration-Kinetikmessungen in den farbstoffdotierten Polymerfolien spektral sowie polarisationsabhängig messen zu können. Der Aufbau wird in der Abbildung 22 dargestellt.

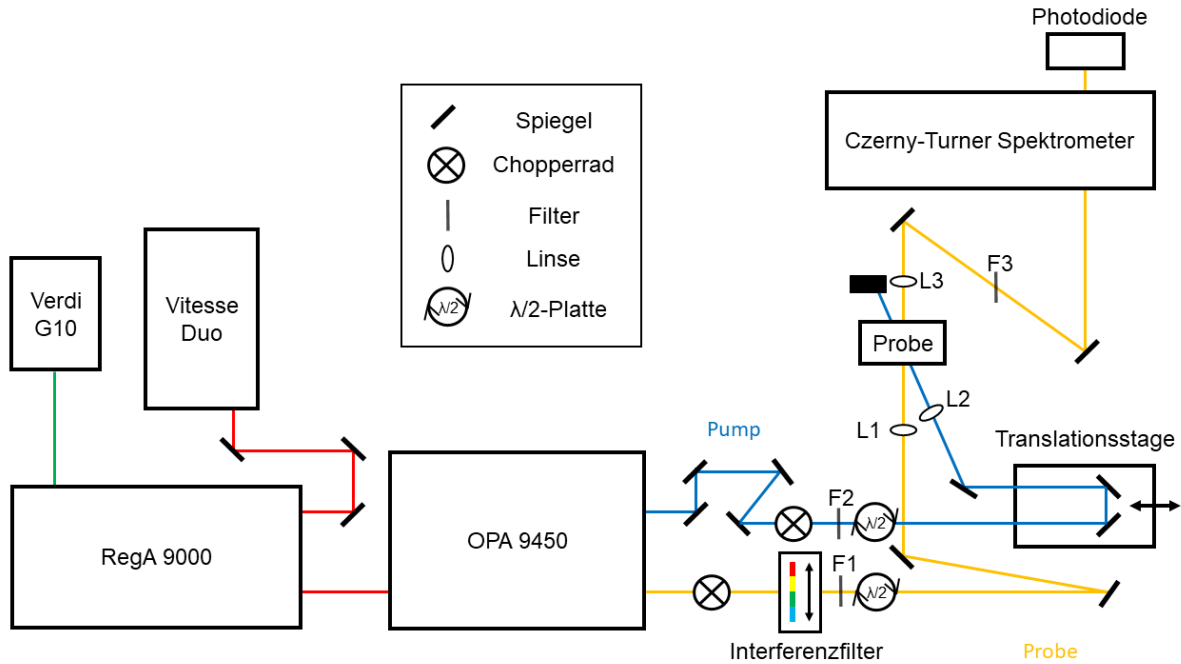


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der Pump-Probe-Ultrakurzzeitspektroskopie

Der RegA 9000 wird durch einen Vitesse Duo Laser und einen Verdi G10 gespeist (alle Systeme sind vom Hersteller *Coherent*) und arbeitet bei einer Wiederholungsrate von 120 kHz. Der RegA 9000 erzeugt Femtosekundenpulse von 800 nm, die in einem OPA 9450 (Hersteller: *Coherent*) in zwei unterschiedliche Strahlen aufgeteilt werden. Der Pump-Strahl entsteht im OPA 9450 durch die Frequenzverdopplung des 800 nm Lichts mit einem Bariumborat-Kristall (BBO-Kristall) und weist eine Wellenlänge von 400 nm auf. Der Probe-Strahl wird durch Fokussierung des Austrittslichts aus dem RegA 9000 durch ein Saphir-Plättchen erzeugt. Die Pulsdauer des Pump-Strahls lag bei <160 fs und die Pump-Puls-Energie lag bei ≈ 35 nJ pro Puls.

Der Pump-Strahl wird über diverse Spiegel auf ein Chopperrad gelenkt. Das Chopperrad führt zu einer Bildung von Rechtecksignalen, die zur Verstärkung der Signale der Photodiode (entworfen von Prof. D. Schwarzer aus Göttingen) durch den Lock-In-Verstärker (EG&G 5205) benötigt werden. Nach dem Chopperrad fällt der Pump-Strahl durch den Kurzpassfilter F2 (HC770/SP von der Firma *AHF*), der zur Aufreinigung des Lichts dient und den verbliebenen Infrarotanteil herausfiltern soll. Für die polarisationsabhängigen

Messungen folgte dahinter eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte, um die Polarisation des vertikal polarisierten Pump-Strahls zu verändern. Anschließend fällt der Strahl auf eine Translationsstage mit einer Wegstrecke von 30 cm, die ein verzögertes Auftreffen des Pump-Strahls an der Probe zur Folge hat, aus der das zeitaufgelöste Signal letztendlich resultiert. Der Strahl wird über einen weiteren Spiegel auf die achromatische Linse L2 ($f = 50\text{ mm}$) gelenkt, die den Strahl auf die Probe fokussiert.

Der Probe-Strahl fällt hinter dem OPA Ausgang zunächst auf ein weiteres Chopperrad, welches vor den eigentlichen Messungen lediglich der Signalmaximierung dient. Dahinter befindet sich ein Interferenzfilter, welcher die gewünschte Wellenlänge aus dem Weißlicht filtert. Die Wellenlänge wurde mit Hilfe eines Miniaturspektrometers USB2000+ der Firma *Ocean Optics* eingestellt. Diese Wellenlänge wird ebenfalls mit einem Kurzpassfilter F1 (HC770/SP von der Firma *AHF*) aufgereinigt. Bei den polarisationsabhängigen Messungen war hinter diesem Filter ebenfalls eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte montiert um die Polarisation des horizontal polarisierten Probe-Strahls zu verändern. Daraufhin wird der Strahl über zwei weitere Spiegel auf die Linse L1 geschickt, welche den Strahl auf die Probe fokussiert. Die Pulse der beiden Strahlen müssen dabei zeitlich als auch räumlich exakt überlappen. Die Überlappung der Foki der beiden Strahlen kann dabei mit einem Pinhole, welches an der Stelle der Probe angebracht wird, realisiert werden. Außerdem müssen die beiden Strahlengänge ab dem Strahlenteiler im OPA die gleiche Weglänge aufweisen, damit der Nullpunkt der späteren Messungen im Bewegungsbereich der Translationsstage des Pump-Strahlengangs liegt.

Während das Pump-Licht hinter der Probe durch einen Strahlenblocker aufgefangen wird, wird der Probe-Strahl hinter der Probe durch die Linse L3 (AC254-100-A1, $f = 100\text{ mm}$, Hersteller: *Thorlabs*) kollimiert. Der kollimierte Probe-Strahl wird über einen Spiegel auf den Filter F3 gelenkt. Dieser Filter variiert je nach eingestellter Probe-Wellenlänge und dient dazu, dass ausschließlich der Probe-Strahl detektiert werden soll. Es wurde eine Reihe von Bandpassfiltern im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm verwendet. Ein weiterer Spiegel lenkt den Probe-Strahl in ein Czerny-Turner Spektrometer (Hersteller: *Chromex*), welches das Licht wellenlängenselektiv durchlässt. Beim Austreten aus dem Spektrometer fällt das Licht auf eine Photodiode, welche an einen Lock-In-Verstärker angeschlossen ist und das Signal detektiert. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass das Czerny-Turner Spektrometer nach einer Weile gegen zwei Bandpasssemissionsfilter (ET Bandpass 535/50 von *AHF* und ET Bandpass 535/30 von *AHF*) ausgetauscht wurde, wobei ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnte.

Als Probenhalterung wurde eine speziell angefertigte Translationshalterung verwendet (siehe Abbildung 23). Diese Probenhalterung ist an vier Rädern montiert, die durch einen Motor zur Translation gebracht werden. Das Ziel der Halterung ist eine großflächige kreisförmige Bahn abzufahren um einer Zerstörung der Farbstoffe durch Photobleichen aufgrund der hohen Laserintensitäten entgegenzuwirken. Es erfolgt allerdings keine Rotation

um einen Schwerpunkt. Stattdessen erfolgt vielmehr eine kreisförmige Translation bei der die Orientierung der Farbstoffmoleküle in der Folie beibehalten wird ohne dabei den Fokuspunkt zu verlieren. Diese kreisförmige Translationsbewegung der Halterung wird durch eine eindimensionale Translationsstage ergänzt, um den Einfluss durch das Photobleichen noch stärker zu minimieren.

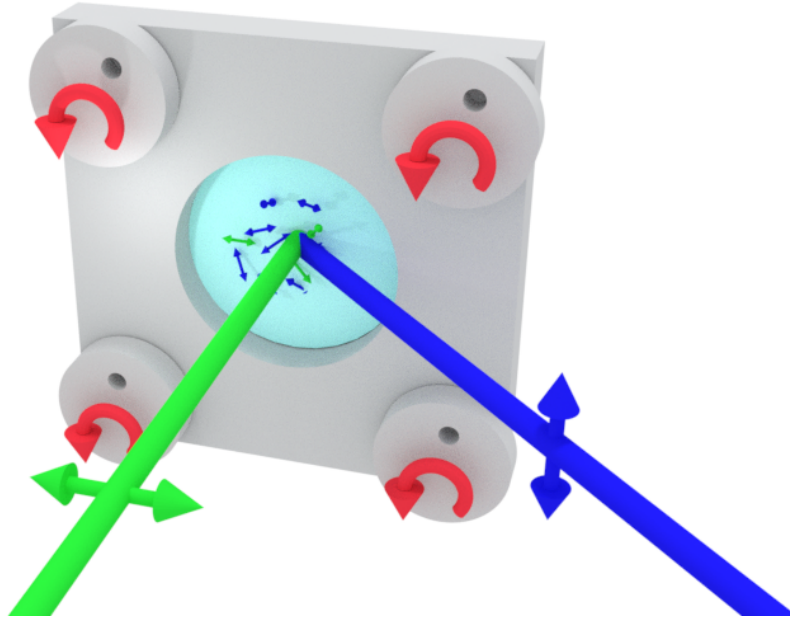


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Probenhalterung für die Pump-Probe-Messungen. Der Pump-Strahl (blau) und der Probe-Strahl (grün) treffen auf die unverstreckte farbstoffdotierte Polymerfolie mit den Donormolekülen (blaue Doppelpfeile) und den Akzeptormolekülen (grüne Doppelpfeile). Es handelt sich um eine eigene Darstellung in Anlehnung an Pieper et al..^[17]

3.4 Messungen mittels

Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie

Der Aufbau wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten beschrieben.^[17,164] Allerdings wurde er um diverse Elemente erweitert und ergänzt und soll daher an dieser Stelle kurz zusammengefasst werden. Im Vergleich zu den vorangegangenen Arbeiten ist der entscheidende Unterschied, dass hier die Moleküle aus drei unterschiedlichen Richtungen bestrahlt wurden, um die dreidimensionale Lage der Moleküle im Raum zu ermitteln. Dadurch konnten axiale Winkel noch besser aufgelöst werden als bei der Bestrahlung aus zwei Raumrichtungen. Mit diesem Aufbau wurden Polymerfolien vermessen, die ausschließlich Akzeptormoleküle enthalten.

Als Lasersystem diente ein 488 nm Dauerstrichlaser (Modell: Sapphire 488-50 von der Firma *Coherent*). Der Anregungsstrahl passiert ein Teleskopsystem (achromatische Dubletts, $f_1 = 30\text{ mm}$ und $f_2 = 500\text{ mm}$, beide von der Firma *Thorlabs*). Eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte in einer motorisierten Rotationsstufe (Modell: 8MRU von dem Hersteller *Standa*) sorgt für die kontinuierliche Rotation des Polarisationsvektors, welche auf die EMCCD-Kamera (Modell: iXonEM+897, Hersteller: *Andor Technology*) abgestimmt ist. Anschließend fällt der Anregungsstrahl auf eine dritte Linse (achromatisches Dublett, $f_3 = 500\text{ mm}$, Hersteller: *Thorlabs*) und auf zwei Keilprismen (375-700 nm, 4° Strahlabweichung, Hersteller: *Thorlabs*), die für eine laterale Verschiebung des Strahls sorgen, ehe dieser in das Mikroskop eintritt. Der Strahl wird durch einen dichroitischen Spiegel (Modell: Di01-R405/488/561/635 von der Firma *AHF*) auf die Rückkappertur des Objektivs (Numerische Apertur (NA)=1,35 Immersionsölobjektivlinse, UPlanSApo, 60x, Hersteller: *Olympus*) bei den drei unterschiedlichen Raumrichtungen fokussiert. Das ausgesendete Emissionslicht fällt durch diesen dichroitischen Spiegel auf einen Emissionsfilter (ET Bandpass 525/50 von der Firma *AHF*) und ein weiteres Teleskopsystem (achromatische Dubletts, $f_4 = 60\text{ mm}$, $f_5 = 250\text{ mm}$, Hersteller: *Newport Corporation*), sodass anschließend der komplette Chip der EMCCD-Kamera ausgeleuchtet wird. Die verwendete Laseraustrittsleistung betrug 1 mW und der Elektronen-Multiplikations-Verstärkungsfaktor betrug 300. Für jede Position wurde aus drei Raumrichtungen gemessen. Jede Messung umfasste 700 Bildaufnahmen mit einer Bildaufnahme rate von 30 Hz. Eine Anregungspolarisationsperiode entsprach 15 Bildaufnahmen. Während der ersten 150 Bildaufnahmen wurde ein Polarisationsfilter im Strahlengang platziert um die absolute Polarisationsorientierung von jeder einzelnen Bildaufnahme zu ermitteln.

Das Verfahren mit dem die Hintergrundemission des PVA entfernt wurde sowie das Verfahren zur Berechnung der spärlichen Koordinaten des Orientierungsvektors eines Farbstoffes \vec{r} mit den dazugehörigen Polarwinkeln θ und Azimutwinkeln ϕ , wurde bereits in der Literatur beschrieben, sodass an dieser Stelle nicht genauer darauf eingegangen wird.^[17,169]

3.5 Winkelabhängige Absolutleistungsmessungen

Als Lichtquelle wurde ein 485 nm gepulster Pikosekunden-Diodenlaser (LDH-P-C 485 von der Firma *PicoQuant*) zur Anregung der Donormoleküle verwendet. Im Anregungsstrahlengang wurde ein Kurzpassfilter (FES 500 von der Firma *Thorlabs*) und direkt vor dem Detektor wurde ein Bandpassemissionfilter (ET Bandpass 535/50 von der Firma *AHF*) verwendet. Der Kurzpassfilter im Anregungsstrahlengang dient dazu, dass möglichst nur der Donor angeregt wird, während der Bandpassemissionfilter vor dem Detektor dafür sorgt, dass nur das Emissionslicht des Akzeptors detektiert wird. Desweiteren wurde eine $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte (400-700 nm; Hersteller: *Newport Corporation*) im Anregungsstrahlengang platziert, damit zirkular polarisiertes Licht zur Anregung verwendet wird. Das Anregungslicht wird mit Hilfe eines Spiegels auf eine Natron-Kalk-Glashalbkugel (Durchmesser: 7,98 cm; Hersteller: *SSchäfer Glas*) gelenkt. Die Polymerfolien wurden mittels Immersionsöl am Zentrum der Rückseite der Glashalbkugel mit einer Plano-Konvex-Linse (LA1951-B-N-BK7 von der Firma *Thorlabs*), welche in einer entsprechenden Halterung angebracht ist, fixiert. Das Fluoreszenzemissionslicht wurde mit einem Powermeter (Modell: LabMax-TOP von der Firma *Coherent*) gemessen. Der mit dem Powermeter verbundene Detektionskopf wurde in einer drehbaren Halterung um die Äquatorebene der Glashalbkugel rotiert, sodass die Leistung aus unterschiedlichen Winkeln detektiert wurde. Die Detektionsfläche des Detektorskopfes beträgt $0,49 \text{ cm}^2$, der Abstand zwischen der Detektionsfläche und der farbstoffdotierten Polymerfolie liegt bei 6,435 cm und der Winkel zwischen dem Anregungs- und dem Detektionsstrahl liegt bei 48° .

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Farbstoffscreening

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Suche nach einem weiteren Donor-Akzeptor-LSC, wie er in der Literatur von Pieper et al. beschrieben wurde. Dabei liegt der Fokus auf einem ausweiteten Farbstoffscreening mit der dazugehörigen Untersuchung der Farbstoffe auf ihre Ausrichtbarkeit im Polymer um einige Farbstoffe zu finden, die sich neben den von Pieper et al. dargestellten Farbstoffen ebenfalls ausrichten lassen und so ein Verständnis über die Abhängigkeit der Ausrichtung der Farbstoffe im Polymer von der Molekülstruktur zu erhalten. In diesem Zusammenhang soll neben dem von Pieper et al. beschriebenen Faktor $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ eine weitere Größe zur Charakterisierung der Ausrichtbarkeit von Farbstoffen im Polymer eingeführt werden.^[17]

Dabei werden im Rahmen dieser Arbeit 30 unterschiedliche Farbstoffe in einer Polymerfolie aus PVA eingebettet und mittels Fluoreszenzanisotropie, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, vermessen. Die erhaltenen Werte für $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ von sämtlichen Farbstoffen sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt. Daneben zeigen die Tabellen den angewendeten Verstreckungsgrad, die experimentell gemessenen Wellenlängen für das Absorptionsmaximum λ_{max}^{abs} und für das Fluoreszenzemissionsmaximum λ_{max}^{ems} , die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} , das verwendete Polymer und das verwendete Lösungsmittel. Des Weiteren wird der neue Orientierungsfaktor η in der Tabelle dargestellt, der im späteren Verlauf der Arbeit genauer erläutert und hergeleitet werden soll.

An dieser Stelle muss allerdings eine wichtige Erkenntnis zu dem zuvor in Kapitel 3.1 beschriebenen Herstellungsverfahren erwähnt werden. Auf der Grundlage der von Pieper et al. beschriebenen Synthese der Polymerfolien wurde zu Beginn für einige Farbstoffe als Lösungsmittel ein Ethanol/H₂O-Gemisch gewählt.^[17] Die Synthese einer Cumarin 6-dotierten Polymerfolie mit einem Ethanol/H₂O-Gemisch oder DMSO als Lösungsmittel zeigen im Vergleich, dass in den DMSO-Folien der Farbstoff sehr homogen verteilt ist, während bei den Folien aus dem Ethanol/H₂O-Gemisch deutliche Konzentrationsunterschiede mit bloßem Auge zu erkennen sind. Auch eine mehrfache Reproduktion der Synthese führt zu dem selben Ergebnis. Weiterhin zeigen auch die Ergebnisse der Fluoreszenzanisotropiemessung nach mehrfacher Reproduktion, dass der Orientierungsfaktor $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ größer ist für die Polymerfolie mit reinem DMSO als Lösungsmittel. Außerdem zeigt DMSO eine sehr gute Löslichkeit gegenüber fast jedem Farbstoff, während ein Großteil der Farbstoffe in Ethanol unlöslich bzw. schlecht löslich sind. Daher wurde der Ansatz mit dem Ethanol/H₂O-Gemisch als Lösungsmittel nach einigen Synthesen durch den Ansatz mit reinem DMSO als Lösungsmittel ersetzt.

Farbstoffe	$\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$	η	Verstreckungsgrad	λ_{max}^{abs}	λ_{max}^{ems}	Φ_{FI}	Polymer	Lösemittel
Cumarin 6	3,00	2,07	500	470	509	78% ^[170]	PVA (vh-lw)	DMSO
Cumarin 6	2,32	2,07	500	470	509	78% ^[170]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
Cumarin 1	1,28	0,89	500	377	432	73% ^[171]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
Acridingelb	4,15	∞	500	463	503	47% ^[172]	PVA (vh-lw)	DMSO
Fluorescein	1,58	1,64	500	502	520	93% ^[173]	PVA (vh-lw)	DMSO
5-FAM	1,63	1,35	400	506	523	93% ^[174]	PVA (vh-lw)	DMSO
Kresylviolett-Perchlorat	2,34	4,17	400	499	629	55% ^[172]	PVA (vh-lw)	DMSO
Rhodamin 123	2,20	1,47	400	516	536	90% ^[127]	PVA (vh-lw)	DMSO
Rhodamin 6G	1,26	0,68	400	537	570	99% ^[127,175]	PVA (vh-lw)	DMSO
Solvent Green 7	1,02	0,62	400	461	508	99% ^[128,129]	PVA (vh-lw)	DMSO
Alexa 488	1,23	0,92	500	499	513	60% ^[176]	PVA (th-hw)	H ₂ O
Alexa 568	0,51	0,76	500	578	593	37% ^[176]	PVA (th-hw)	H ₂ O
ATTO 425	1,18	0,44	500	439	466	90% ^[177]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO 488	1,34	0,92	500	509	526	70% ^[175]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO 514	1,39	0,39	500	517	533	87% ^[178]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO 520	2,10	1,29	400	528	542	87% ^[178]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO 532	1,16	0,44	500	539	555	84% ^[179]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO 550	1,17	0,40	500	550	579	80% ^[180]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO 565	1,00	0,5	500	562	585	90% ^[181]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO 590	1,30	0,5	500	590	625	80% ^[182]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO 594	1,40	0,36	400	608	632	85% ^[183]	PVA (vh-lw)	DMSO
ATTO 610	1,30	0,62	400	625	652	70% ^[184]	PVA (vh-lw)	DMSO
ATTO 647N	1,08	0,27	500	649	667	64% ^[185]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O

Tabelle 2: Teil 1 der Darstellung aller verwendeten Luminophore und den ermittelten Parametern $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ und η bei dem jeweiligen Verstreckungsgrad sowie den dazugehörigen Wellenlängen für das Absorptionsmaximum λ_{max}^{abs} sowie für das Emissionsmaximum λ_{max}^{ems} und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{FI}

Farbstoffe	$\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$	η	Verstreckungsgrad	λ_{max}^{abs}	λ_{max}^{ems}	Φ_{Fl}	Polymer	Lösemittel
ATTO Rho11	0,83	1,04	500	578	601	75% ^[186]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO Rho12	0,30	0,41	500	578	595	80% ^[187]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
ATTO Rho13	0,36	0,58	400	608	624	80% ^[188]	PVA (vh-lw)	DMSO
ATTO Rho14	0,4	0,81	500	632	648	80% ^[189]	PVA (th-hw)	EtOH/H ₂ O
Lumogen Orange	0,30	0,5	400	522	541	-	PVA (vh-lw)	DMSO
Lumogen Red 305	0,17	0,29	400	581	612	88% ^[190]	PVA (vh-lw)	DMSO
MgPc	1,12	0,87	500	677	699	60% ^[191]	PVA (vh-lw)	DMSO
ZnPc	1,18	0,87	500	676	688	30% ^[192]	PVA (vh-lw)	DMSO

Tabelle 3: Teil 2 der Darstellung aller verwendeten Luminophore und den ermittelten Parametern $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ und η bei dem jeweiligen Verstreckungsgrad sowie den dazugehörigen Wellenlängen für das Absorptionsmaximum λ_{max}^{abs} sowie für das Emissionsmaximum λ_{max}^{ems} und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl}

Aus den Tabellen 2 und 3 zeigen einige Farbstoffe einen Wert $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} > 1,5$, was für eine Ausrichtbarkeit des Farbstoffes spricht. Dazu zählen neben den bereits aus der Literatur bekannten Farbstoffen Cumarin 6, Acridingelb und Kresylviolettperchlorat auch die Farbstoffe Fluorescein, 5-FAM, Rhodamin 123, Alexa 568, Atto 520 und Lumogen Orange.^[17,149] Insbesondere die beiden Farbstoffe Atto 520 und Rhodamin 123 sind als potenzielle Akzeptoren interessant, da die beiden den besten Orientierungsfaktor von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} > 2$ aufweisen. Zudem haben beide Farbstoffe hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von $\Phi_{Fl} > 87\%$, während die Fluoreszenzquantenausbeute von Lumogen Orange aus der Literatur nicht bekannt ist.^[127,178] Der Farbstoff Rhodamin 123 weist zudem geringere Anschaffungskosten auf im Gegensatz zu den deutlich teureren Atto- oder Alexa-Farbstoffen. So kosten zum Beispiel 5 g des jeweiligen Farbstoffes im Fall von Rhodamin 123 45,30 € bei *Sigma-Aldrich*, im Fall von Atto 520 220,00 € für die Carboxy-Modifikation bei *ATTO-TEC* und im Fall von Alexa 568 liegt der Preis bei 2570,00 € bei *ThermoFischer Scientific*.^[193–195] Aufgrund der zuvor genannten Gründe wird Rhodamin 123 als potentieller Akzeptor ausgewählt. Für den Donor-Akzeptor-LSC muss also noch ein passender Donor aus den bisher bekannten Farbstoffen gewählt werden, der keine Vorzugsorientierung nach der Verstreckung zeigt und einen Orientierungsfaktor von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \approx 1$ aufweist. Außerdem muss für den Energietransfer ein großes Überlappungsintegral gegeben sein, sodass die Wellenlänge für das Fluoreszenzemissionsmaximum $\lambda_{D,max}^{ems}$ eines potentiellen Donors nah an der Wellenlänge für das Absorptionsmaximum $\lambda_{A,max}^{abs} = 516 \text{ nm}$ des Akzeptors Rhodamin 123 liegt. Dieses gilt für die Farbstoffe Solvent Green 7 mit $\lambda_{D,max}^{ems} = 508 \text{ nm}$, Alexa 488 mit $\lambda_{D,max}^{ems} = 513 \text{ nm}$ und Atto 488 mit $\lambda_{D,max}^{ems} = 526 \text{ nm}$. Von den drei Farbstoffen weist Solvent Green 7 die höchste Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{Fl} = 99\%$ auf, während die Fluoreszenzquantenausbeute von Alexa 488 bei $\Phi_{Fl} = 60\%$ und die Fluoreszenzquantenausbeute von Atto 488 bei $\Phi_{Fl} = 70\%$ liegt.^[128,129,175,176] Des Weiteren ist Solvent Green 7 im Vergleich extrem kostengünstig mit 50 € pro 100 mg (*Sigma-Aldrich*).^[196] Somit wird Solvent Green 7 als Donor ausgewählt. Für das Donor-Akzeptor-Paar aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123 wird zunächst mittels Ray-Tracing-Programm und Fluoreszenzanisotropiemessungen das optimale Konzentrationsverhältnis ermittelt. Die weitere Analyse des FRET-LSC resultiert mittels Einzelmolekül-Mikroskopie, winkelabhängigen Absolutleistungsmessungen und Pump-Probe-Spektroskopie. Die genaue Auswertung und Analyse der Daten wird im Kapitel 4.4 beschrieben.

4.2 Identifizierung der Ausrichtbarkeit von Luminophoren in der Hostmatrix

Der bereits mehrfach erwähnte Parameter $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$, der von Pieper et al. in der Literatur beschrieben wird, zeigt experimentell, ob eine Vorzugsorientierung von Luminophoren in einer Polymermatrix vorliegt und wird über Fluoreszenzanisotropiemessungen erhalten.^[17] Allerdings liefert Pieper et al. keinen Parameter mit dem eine Vorzugsorientierung der Farbstoffe im Voraus anhand ihrer Molekülstruktur abgeschätzt werden kann. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit ein Farbstoffscreening von 30 Farbstoffen durchgeführt und mittels Fluoreszenzanisotropiemessungen der Parameter $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ bestimmt, um bei allen Farbstoffen Informationen über die Orientierung im Polymer zu erhalten und anschließend anhand ihrer Molekülstruktur einen neuen Parameter zu definieren, mit dessen Hilfe man bereits vor der Herstellung der Folien über die Molekülstruktur geeignete Farbstoffe mit möglicher Vorzugsorientierung ausfindig machen kann. Dieser Parameter werde als η bezeichnet und ist in den Tabellen 2 und 3 bereits aufgeführt. Betrachtet man den Parameter $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ der getesteten Farbstoffe und zieht dann die in Abbildung 18 in Kapitel 2.5.4 dargestellten Molekülstrukturen heran, so zeigt sich ein gewisser Zusammenhang. Die Luminophore, welche in Folge einer mechanischen Verstreckung eine Vorzugsorientierung aufweisen und sich somit gut ausrichten lassen, weisen lange lineare Bänder von starren Ringstrukturen auf. Die Ausrichtbarkeit dieser Farbstoffe ist am besten für die kleinste Anzahl an Molekülen, die aus dieser planaren Bandstruktur herausragen. Von den untersuchten Farbstoffen zeigt Acridingelb mit einem Faktor von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 4,15$ die beste Ausrichtbarkeit. Das Molekül weist drei aromatische Ringstrukturen in einer Reihe auf. Die Methyl- und Aminogruppen an den aromatischen Ringen befinden sich ebenfalls in der Ebene des planaren Bandes von Ringstrukturen. Auch das Molekül Rhodamin 123 zeigt mit einem Faktor von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 2,20$ eine gute Ausrichtbarkeit im Polymer. Vergleichsweise hat ATTO 514 mit einem Faktor von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 1,39$ keine so gute Ausrichtbarkeit, obwohl es ein sehr ähnliches Molekülgerüst aufweist wie Rhodamin 123. Allerdings besitzt ATTO 514 zusätzlich eine lange Carbonsäureamidkette außerhalb des planaren Bandes. Insgesamt hat ATTO 514 im Vergleich zu Rhodamin 123 eine deutlich größere Anzahl an Molekülen, die sich außerhalb der planaren Kette befinden. Der Farbstoff ATTO 594 zeigt ebenfalls ein verwandtes Molekülgerüst mit einem längeren planaren Band an Ringstrukturen, aber auch größeren Gruppen außerhalb dieser Banebene. Dieses Molekül weist einen Parameter von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 1,40$ und folglich nahezu keine Vorzugsorientierung auf. Die Tendenz zeigt, dass mit zunehmender Größe der Gruppen außerhalb des planaren Bandes die Ausrichtbarkeit des Farbstoffes in der Polymermatrix sinkt. Somit sollte ein Molekül, welches eine gute Ausrichtbarkeit besitzt, ein langes Band an planaren Ringstrukturen mit einer kleinen Anzahl an Gruppen, die sich außerhalb dieses Bandes befinden, aufweisen. Es ergibt sich somit der Parameter η als Quotient aus der Anzahl der Atome in der planaren

Bandstruktur und den Atomen außerhalb dieses Bandes. Der Parameter η wird bereits von uns in der Literatur beschrieben und definiert.^[31]

$$\eta = \frac{N_{\text{Bandintern}}}{N_{\text{Bandextern}}} \quad (25)$$

Neben den Atomen in den planaren Ringstrukturen befinden sich auch die mit dem Ringsystem direkt verknüpften Atome in diesem Band und werden als starr angenommen. Auch die Wasserstoffatome von diesen verknüpften Atomen, die innerhalb des Bandes liegen, werden als bandintern gezählt.

Zur Illustration des Parameters η angewendet auf die Molekülstrukturen in Abbildung 18 aus Kapitel 2.5.4 werden die Atome im planaren Band in Abbildung 24 rotgefärbt dargestellt.

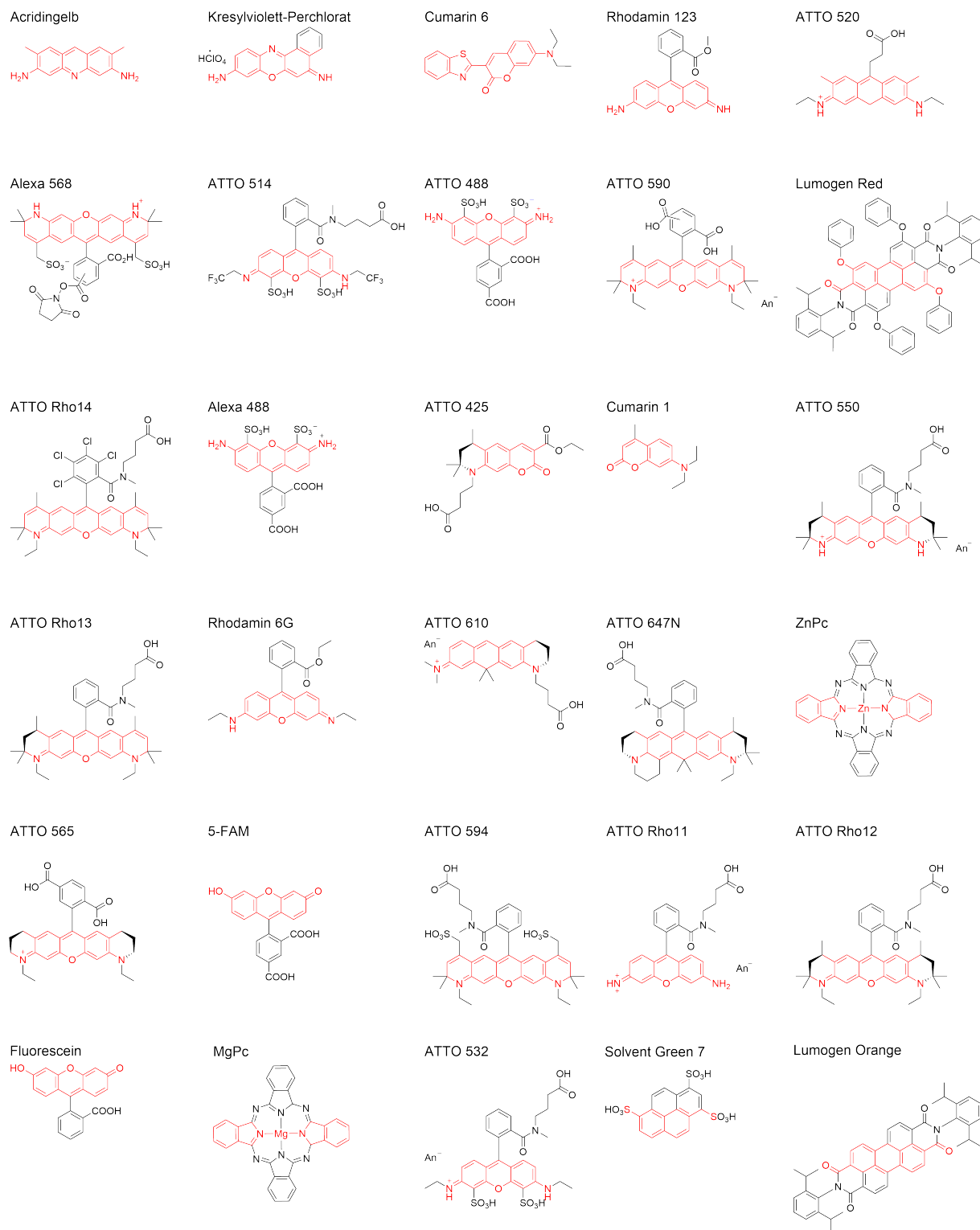


Abbildung 24: Darstellung von Molekülstrukturen der verwendeten Luminophore. Die Moleküle, welche in der Ebene des Bandes mit den planaren Ringstrukturen liegen, sind in der Darstellung rot gefärbt.

Der Zusammenhang zwischen dem von Pieper et al. beschriebenen empirischen Parameter $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ zur Ausrichtbarkeit der Übergangsdipolmomente von Farbstoffen in der Polymermatrix und dem in dieser Arbeit und von uns in der Literatur beschriebenen strukturab-

hängigen Parameter η zur Einschätzung der Ausrichtbarkeit der Übergangsdipolmomente wird in der Abbildung 25 dargestellt.^[17,31]

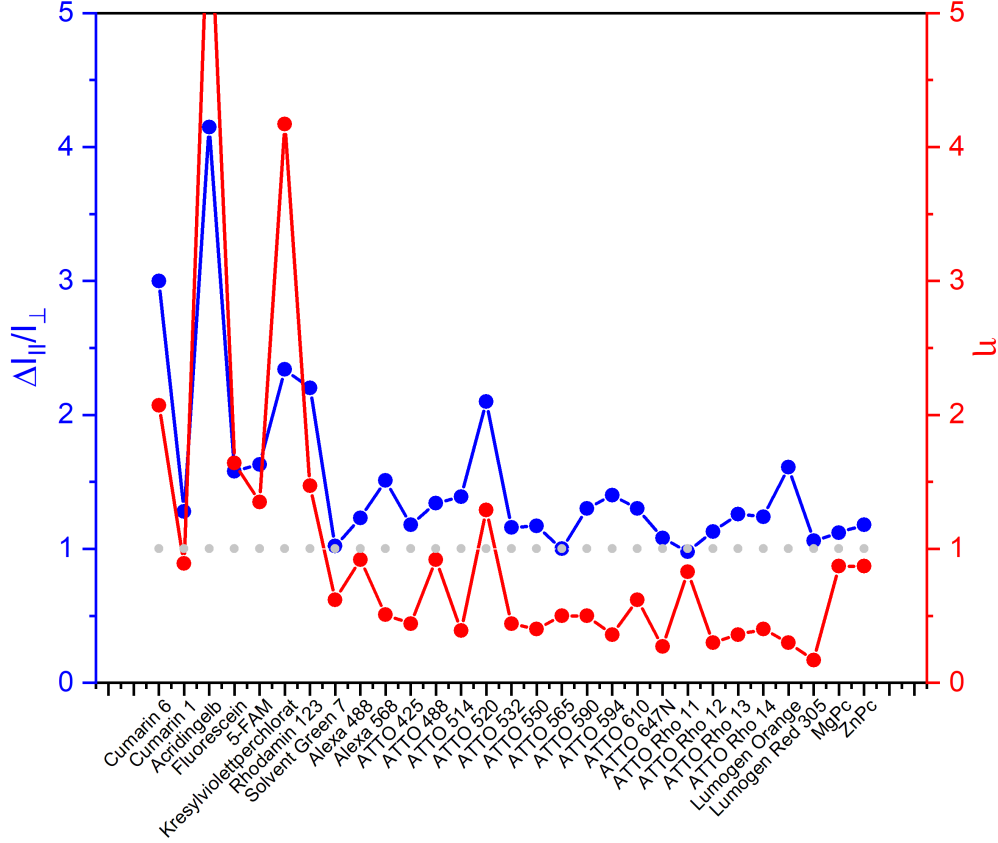


Abbildung 25: Vergleich des experimentell bestimmten Parameters $\Delta \frac{I_{||}}{I_{\perp}}$ zur Ausrichtbarkeit der Übergangsdipolmomente von Farbstoffen mit dem strukturabhängigen Abschätzungsparameter η für die verwendeten Farbstoffe.

Die Abbildung zeigt, dass, wenn die Anzahl an bandinternen Atomen größer ist als die Anzahl an bandexternen Atomen und somit ein Faktor $\eta > 1,0$ vorliegt, die experimentell gemessene Ausrichtbarkeit bei einem Faktor von $\Delta \frac{I_{||}}{I_{\perp}} > 1,5$ liegt. Da die mit dem Parameter η vermuteten Ausrichtbarkeiten mit den durch den Parameter $\Delta \frac{I_{||}}{I_{\perp}}$ experimentell ermittelten Ausrichtbarkeiten alle korrelieren, stellt der Parameter η eine zuverlässige Einschätzung der Ausrichtbarkeit von Farbstoffen in einer Polymermatrix dar. Auf diese Weise können potentielle Farbstoffe für einen FRET-LSC einfacher ausgemacht werden. Farbstoffe mit einem langen planaren Band aus Ringstrukturen und wenigen Gruppen außerhalb des Bandes, die somit einen Faktor von $\eta > 1$ und einen experimentell erhaltenen Faktor für die Ausrichtbarkeit von $\Delta \frac{I_{||}}{I_{\perp}} > 2$ zeigen, sind somit sehr gute potentielle Akzeptormoleküle. Dagegen sind Farbstoffe, die einen Faktor von $\eta < 1$ aufweisen, was mit einem experimentell erhaltenem Faktor von $\Delta \frac{I_{||}}{I_{\perp}} < 1,5$ korreliert, als potentielle Donormoleküle geeignet.

4.3 Polymeranalyse

Neben den zuvor dargestellten Farbstoffen werden auch Ansätze mit einer Variation des Polymers gestartet. Dabei werden wie bereits erwähnt neben PVA die drei Polymere PPC, PMMA und SEBS verwendet.

Beim PMMA wird eine Reihe von Folien mit unterschiedlichen Massenkonzentrationen hergestellt. Die Folienherstellung verläuft analog zu dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Prozess. Lediglich die Heiztemperatur wird so angepasst, dass diese unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegt. Diese Folien sind nicht farbstoffdotiert und sollen anhand der mechanischen Verstreckung auf Bruchfestigkeit in Abhängigkeit von dem verwendeten Massenanteil getestet werden. Auf diese Weise soll der optimale Massenanteil für PMMA-Folien ermittelt werden um zunächst die Polymermatrix in ihrer Beschaffenheit zu optimieren bevor eine Ausrichtung von Farbstoffen in diesem Polymer untersucht werden kann. Weiterhin muss das optimale Lösungsmittel gefunden werden. Aus der Literatur ist Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel für PMMA bekannt.^[197–199] Da allerdings einige Farbstoffe sich nur mäßig in THF lösen lassen und sich DMSO bisher als geeignetes Lösungsmittel für die Farbstoffe herausgestellt hat, wird zunächst ein 50:50 Gemisch aus THF:DMSO verwendet. Die erzeugten Folien zeigen allerdings alle eine sehr inhomogene Oberfläche mit einer deutlichen Bläschenbildung. Aus diesem Grund wird auf den DMSO-Anteil im weiteren Verlauf verzichtet und das PMMA ausschließlich in THF gelöst. Beim Herstellungsprozess wird für die reine THF-Folie eine Heiztemperatur von 60°C gewählt. Die erzeugten Folien zeigen eine deutlich homogenere Oberfläche als die zuvor hergestellten mit dem THF:DMSO-Gemisch. Diese Folien werden so weit verstreckt wie möglich um sie auf ihre Bruchfestigkeit zu testen. Der erzielte Verstreckungsgrad in Abhängigkeit vom Massenanteil des PMMA ist in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengefasst. Alle Folien werden zwei mal reproduziert und der höchste erzielte Verstreckungsgrad aus den drei gleichen Folien wird in der Tabelle angegeben. Bei dem angegebenen Verstreckungsgrad beginnt der Zeitpunkt an dem die Folie anfängt zu reißen.

Massenanteil [% w/w]	Verstreckungsgrad [%]
2,5	200
5	400
7,5	400
10	200
15	400

Tabelle 4: Erzielte Verstreckungsgrade von PMMA-Folien in Abhängigkeit vom Massenanteil

Die in der Tabelle aufgeführten Verstreckungsgrade werden zwar erreicht, allerdings lassen sie sich nicht zuverlässig reproduzieren. Bis zu dem Erreichen des angegebenen Verstreckungsgrads zeigen die Folien deutliche Inhomogenitäten und Deformationen in Form von trüber milchiger Färbung und Wellen in der Oberfläche. Generell fühlt sich die Folie im Gegensatz zu der PVA-Folie sehr spröde und leicht rissig beim Verstrecken an.

Als Nächstes wird die PMMA-Folie mit einem Massenanteil von 15% (w/w) mit zwei unterschiedlichen Farbstoffen dotiert, bei denen eine Ausrichtung in einer PVA-Folie beobachtet werden konnte. Hierfür werden die beiden Farbstoffe Cumarin 6 und 5-FAM verwendet. Eine mehrfache Reproduktion der jeweiligen Folien zeigt, dass der verwendete Farbstoff Einfluss auf die Beschaffenheit der Folie hat. So ist die Cumarin 6-Folie deutlich homogener und sie zeigt auch eine geringere Sprödigkeit, was sich wiederum auch auf den Verstreckungsgrad auswirkt. Während sich die Cumarin 6-Folie auf 450% verstrecken lässt, erreicht die 5-FAM-Folie lediglich einen Verstreckungsgrad von 350%. Die Ergebnisse der anschließenden Fluoreszenzanisotropiemessung werden in der nachstehenden Tabelle 5 gezeigt.

Farbstoff	Verstreckungsgrad [%]	$\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$
Cumarin 6	450	1,08
5-FAM	350	1,41

Tabelle 5: Fluoreszenzanisotropiemessung der farbstoffdotierten PMMA-Folien

Wenn man die erhaltenen Werte des Parameters $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ für eine mögliche Orientierung der Farbstoffe im Polymer PMMA mit den Werten aus dem Ansatz mit PVA als Polymer vergleicht, zeigt sich, dass Cumarin 6 mit einem Wert von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 3,00$ in PVA eine eindeutige Vorzugsorientierung vorweist, während es mit einem Wert von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 1,08$ keine Vorzugsorientierung in PMMA zeigt. Der Vergleich bei dem Farbstoff 5-FAM zeigt einen Parameter von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 1,63$ in PVA und einen Parameter von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 1,41$ in PMMA. Auch hier ist zu erkennen, dass der Parameter in PMMA kleiner ausfällt als in PVA, wobei auch in PMMA eine leichte Vorzugsorientierung angenommen werden kann.

Da für die mit Cumarin 6 dotierte PMMA-Folie keine Ausrichtung der Farbstoffe gezeigt werden konnte, die PMMA-Folien sich nur schwer reproduzieren lassen und aufgrund der spröden Beschaffenheit des PMMA bei der mechanischen Verstreckung selten hohe Ver-

streckungsgrade erzielt werden können ohne das die Folie deutliche Inhomogenitäten und Deformationen zeigt, werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit keine weiteren Versuchsansätze mit PMMA als Polymermatrix gestartet.

Beim PPC werden Folien analog nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt. Dabei wird das von Pieper et al. aus der Literatur bekannte FRET-System aus Cumarin 1 als Donor und Cumarin 6 als Akzeptor verwendet.^[17] Als Lösungsmittel wird DMSO genutzt. Es werden 0,0175 g Cumarin 1 und 0,0035 g Cumarin 6 auf 20 mL DMSO gelöst. Dem Gemisch werden 6 g PPC zugefügt, was einem Massenanteil von 27,3% (w/w) entspricht. Der weitere Ablauf zur Herstellung ist bekannt. Die erhaltenen Folien zeigen eine optimale Homogenität und sind im Gegensatz zu den Folien aus PMMA nicht spröde und deutlich elastischer. Das Verstrecken der Folie um 400% ist problemlos möglich und benötigt eine geringere Hitzezufuhr als die PVA-Folien, allerdings zieht sich die Folie bereits nach wenigen Minuten zusammen und geht wieder in den Ausgangszustand vor der Verstreckung zurück. Aus diesem Grund wird eine Halterung verwendet, welche die Folie nach dem Verstreckungsprozess fixiert (siehe Abbildung 26).

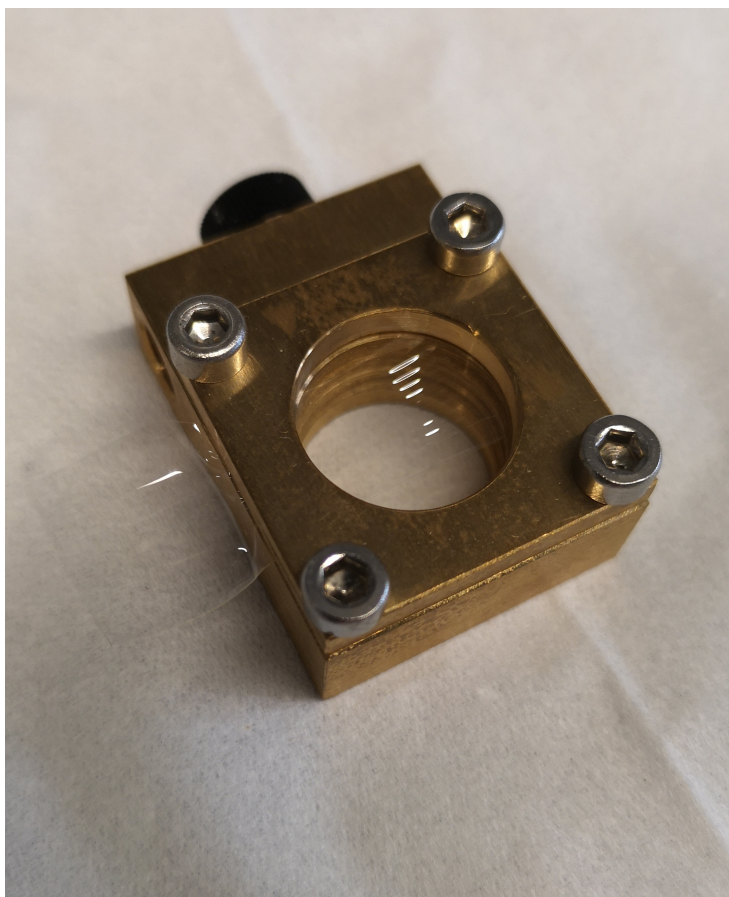


Abbildung 26: Halterung zur Fixierung der PPC-Folien

Auf diese Weise können Fluoreszenzanisotropiemessungen der Folie gemacht werden, während diese in der Halterung eingespannt ist. Diese ergeben einen Parameter von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} =$

1,01 für Cumarin 1 und einen Parameter von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 1,06$ für Cumarin 6. Somit zeigt sich keinerlei Vorzugsorientierung der Farbstoffe im PPC bei einer mechanischen Verstreckung.

Das letzte untersuchte Polymer ist das SEBS. Für dieses wird zunächst ein geeignetes Lösungsmittel gesucht, indem versucht wird es in unterschiedliche Lösungsmittel zu überführen. Dabei zeigte Toluol eine geeignete Löslichkeit. Es werden 0,0035 g Cumarin 6 in 20 mL Toluol gelöst. Danach werden 4,6 g SEBS beigelegt. Die restliche Herstellung erfolgt wie zuvor bereits beschrieben. Die erzeugte Folie wird anschließend um 400% verstreckt und mittels Fluoreszenzanisotropiemessungen auf eine Ausrichtbarkeit der Farbstoffe analysiert. Dabei wird ein Parameter von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 1,15$ ermittelt, was für keine Vorzugsorientierung der Farbstoffe im SEBS spricht.

Hinsichtlich der Verstreckung zeigt PVA von den vier verwendeten Polymeren die beste Materialeigenschaft. Das PMMA erreicht selten Verstreckungsgrade über 200%. Die wenigen PMMA-Folien, welche einen höheren Verstreckungsgrad erreichen, zeigen alle Deformationen in Form von milchigen Verfärbungen, Rissen oder Wellen und lassen sich schlecht bis gar nicht reproduzieren. Auch bei höheren Verstreckungsgraden können unter Betrachtung des Parameters $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ nicht annähernd die Vorzugsorientierungen wie im PVA erreicht werden. Das Polymer PPC hingegen zeigt zwar eine sehr gute Verformbarkeit und lässt sich leicht verstrecken, allerdings geht es nach der Verstreckung schnell wieder in seinen Ausgangszustand zurück. Aus diesem Grund wird eine Halterung verwendet, die das verstreckte Polymer während der Fluoreszenzanisotropiemessungen fixiert. Diese zeigen allerdings keine Vorzugsorientierung der Farbstoffe. Folglich ist PVA von den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymeren das einzige Hostmaterial, welches bei einer mechanischen Verstreckung eine deutliche Vorzugsorientierung der Farbstoffe im Polymer zur Folge hat.

4.4 Charakterisierung des Donor-Akzeptor-Systems Solvent Green 7 / Rhodamin 123

Wie zuvor in Kapitel 4.1 bereits erwähnt, wurden die beiden Farbstoffe Solvent Green 7 und Rhodamin 123 für ein mögliches FRET-LSC-System ausgemacht, da nach den in Tabelle 2 dargestellten Werten ein guter Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum des Solvent Green 7 und dem Absorptionsspektrum des Rhodamin 123 erwartet wird und da das Rhodamin 123 aufgrund des mittels Fluoreszenzanisotropie ermittelten Parameters $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = 2,20$ eine Vorzugsrichtung zeigt.

Die Ausrichtbarkeit des Rhodamin 123 soll im Folgenden genauer mit Hilfe der Fluoreszenz-polarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie untersucht werden. Dafür wird der in Kapitel 3.4 beschriebene Aufbau verwendet. Die untersuchten Folien weisen Konzentrationen im Bereich von $5 \cdot 10^{-11} \text{ M}$ auf. Die Herstellung dieser Folien wurde bereits in Kapitel 3.1 erläutert.

Die nachstehende Abbildung 27 zeigt schematisch die rotierende Anregungspolarisation der zu untersuchenden Folie aus drei unterschiedlichen Richtungen (siehe Abbildung 27a). Darüber kann die dreidimensionale Lage der Übergangsdipolmomente einzelner Moleküle vom Akzeptorfarbstoff Rhodamin 123 ermittelt werden. Weiterhin zeigt die Abbildung die hintergrundkorrigierten Signale der einzelnen Moleküle mit einem eingezeichneten zweidimensionalen Übergangsdipolmoment für die unverstreckte Akzeptor-Folie (siehe Abbildung 27b) und die verstreckte Akzeptor-Folie (siehe Abbildung 27c). Die dreidimensionalen Orientierungen der Übergangsdipolmomente für die unverstreckte Akzeptor-Folie sind in Abbildung 27d und für die verstreckte Akzeptor-Folie in Abbildung 27e dargestellt. Hierbei zeigen die Ergebnisse eine absolut willkürliche Verteilung der Übergangsdipolmomente in der unverstreckten Akzeptor-Folie (siehe Abbildung 27b,d), während die verstreckte Akzeptor-Folie nahezu parallel ausgerichtete Übergangsdipolmomente (siehe Abbildung 27c,e) aufweist. Die Betrachtung der Winkelverteilung des Azimutwinkels φ der einzelnen Moleküle zeigt eine Gleichverteilung zwischen 0° und 180° für die unverstreckte Akzeptor-Folie (siehe Abbildung 27f), während bei der verstreckten Akzeptor-Folie eine anisotrope Winkelverteilung vorliegt (siehe Abbildung 27g). Hier ist eine deutliche Anhäufung um einen Azimutwinkel von $\varphi = 90^\circ$ zu erkennen. Die *full width at half maximum* (FWHM) oder zu Deutsch Halbwertsbreite zeigt eine Orientierungsgenauigkeit der Übergangsdipolmomente von $\pm 8^\circ$.

Somit zeigen die Ergebnisse der dreidimensionalen Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie eine isotrope Verteilung der Übergangsdipolmomente in der unverstreckten Akzeptor-Folie und im Gegensatz dazu eine anisotrope Verteilung der Übergangsdipolmomente in der verstreckten Akzeptor-Folie mit nur leicht abweichenden Azimutwinkeln φ , was ein eindeutiger Beleg für die Ausrichtbarkeit des Farstoffes Rhodamin 123 ist. Dennoch muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass bei dieser Messmethode Moleküle,

deren Übergangsdipolmomente senkrecht zur Objektivoberfläche liegen, schlechter detektiert werden, sodass bei komplett zufällig orientierten Farbstoffmolekülen keine perfekte isotrope Verteilung resultiert.

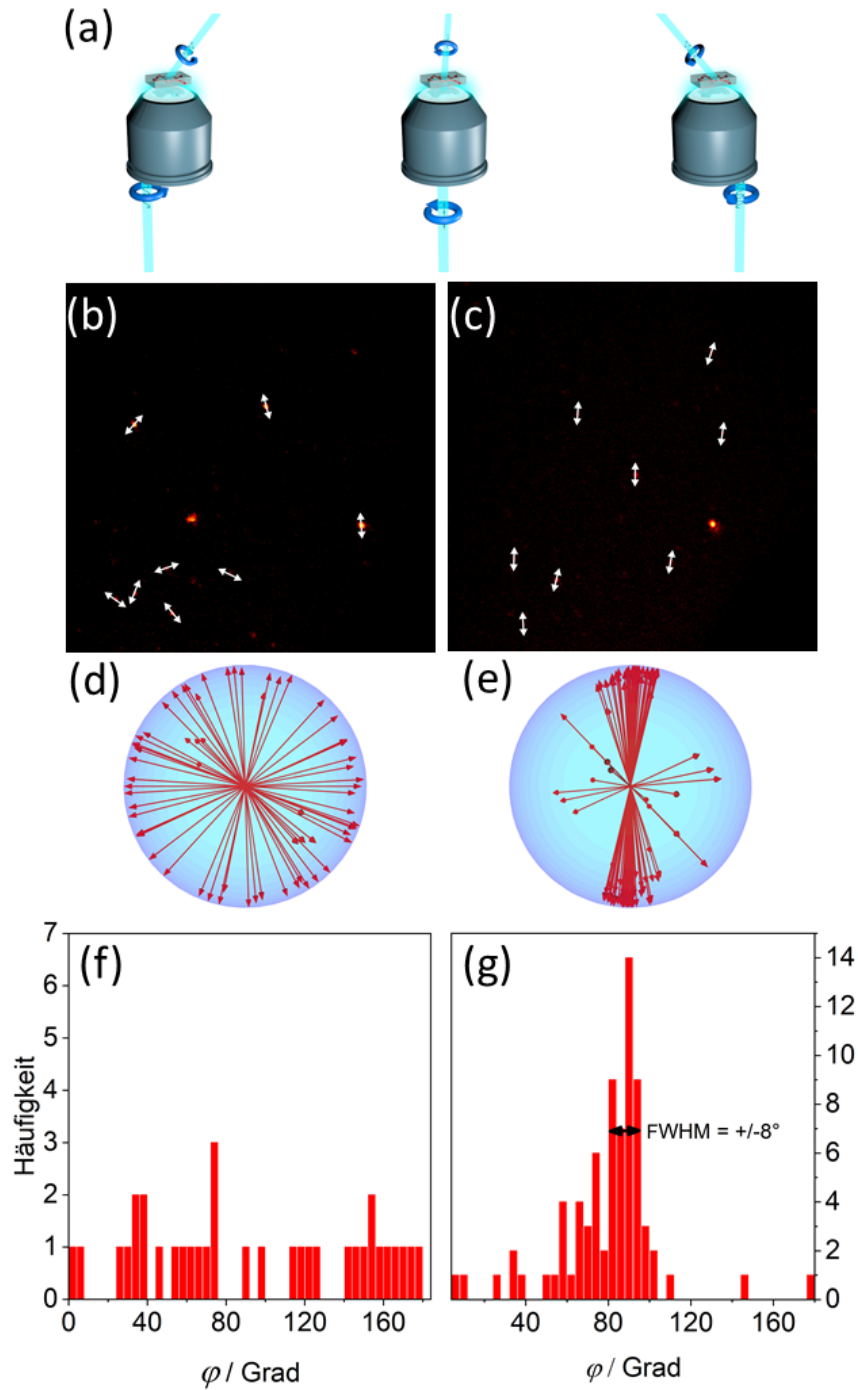


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Anregungspolarisation aus drei Raumrichtungen (a). Es resultiert ein Einzelmolekül-Bild mit eingezeichneten Übergangsdipolmomenten der unverstreckten Akzeptor-Folie (b) und der verstreckten Akzeptor-Folie (c). Die dreidimensionale Orientierung der Übergangsdipolmomente wird in (d) für die unverstreckte Akzeptor-Folie und in (e) für die verstreckte Akzeptor-Folie dargestellt. Die Winkelverteilung des Azimutwinkels φ wird in (f) für die unverstreckte und in (g) für die verstreckte Folie gezeigt.

Der nächste Schritt besteht darin das optimale Konzentrationsverhältnis von Donor und Akzeptor zu ermitteln sowie die absoluten Konzentrationen zu optimieren, um die Licht-

sammelungs- sowie die Energietransfereffizienz zu maximieren. Wie zuvor bereits erwähnt muss hier ein geeigneter Mittelweg gefunden werden, da bei einer zu hohen Akzeptorkonzentration im Verhältnis zur Donorkonzentration große Reabsorptionsverluste auftreten, während eine zu geringe Konzentration der Akzeptoren im Verhältnis zur Donorkonzentration zu einem größeren Donor-Akzeptor-Abstand führt, was eine verringerte Energietransfereffizienz zur Folge hat. Des Weiteren sorgt eine hohe absolute Donorkonzentration dafür, dass möglichst viel Licht aufgenommen wird. Bei einer zu hohen Absolutkonzentration treten allerdings Quenching- und Reabsorptionseffekte auf. Um eine erste Startkonzentration zu ermitteln, von der aus die Absolutkonzentrationen sowie das Verhältnis zwischen Donor und Akzeptor variiert werden können, wird eine Strahl-Rückverfolgungs-Software verwendet, die den Energietransferprozess und die isotrope sowie anisotrope Absorption und Emission von Donor und Akzeptor berücksichtigt.^[200] Gemäß dieser Simulation werden theoretische Konzentrationen von $c(\text{Solvent Green 7}) \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $c(\text{Rhodamin 123}) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ erhalten. Ausgehend hiervon werden die Absolutkonzentrationen von Donor und Akzeptor sowie deren Konzentrationsverhältnis variiert. Für die produzierten Folien werden die Optische Dichte, die Fluoreszenzemission bei der Anregung des Donorfarbstoffs und die Fluoreszenzanregung gemessen. Über die polarisationsabhängigen Fluoreszenzanregungsmessungen wird wie zuvor erläutert der Parameter $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ erhalten, der Aufschluss über die Ausrichtbarkeit der Farbstoffe gibt. Dabei lässt von allen getesteten Folien die Folie mit einer Konzentration von $c(\text{Solvent Green 7}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $c(\text{Rhodamin 123}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ den besten Energietransfer vermuten. Dieser Schluss resultiert unter Betrachtung der Fluoreszenzemissionsspektren. Bei diesem Konzentrationsverhältnis ist bei einer Anregung des Donors, die Fluoreszenzemission des Akzeptorfarbstoffs maximal, während die Fluoreszenzemission des Donorfarbstoffs minimal wird. Folglich muss von allen Konzentrationsverhältnissen hier der effizienteste Energietransfer stattfinden. Die unkorrigierten Spektren für die Optische Dichte und die Fluoreszenzemission sind in der Abbildung 28 dargestellt.

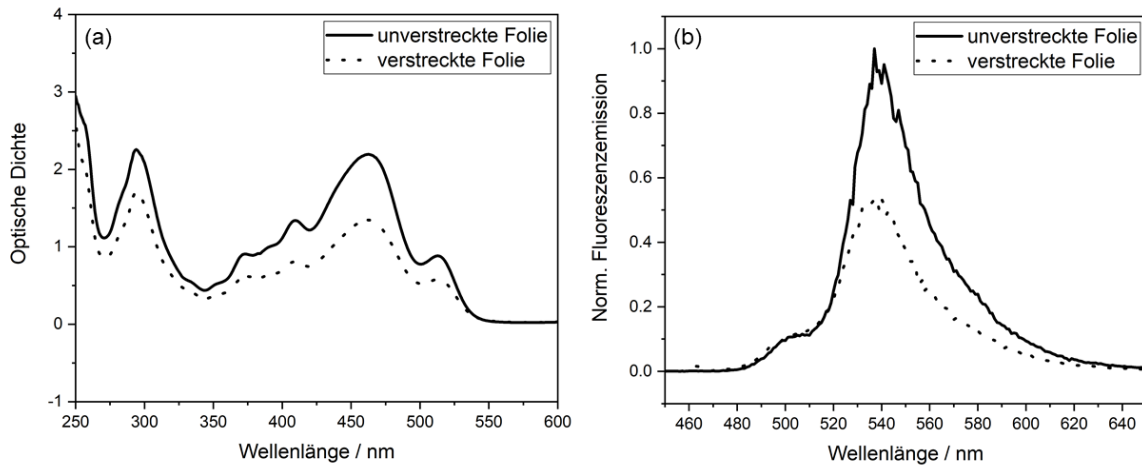


Abbildung 28: Darstellung der Optischen Dichte (a) und der normierten Fluoreszenzintensitäts (b) der unverstreckten und verstreckten Solvent Green 7/Rhodamin 123-Folie in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Weiterhin zeigt die unverstreckte Folie eine Optische Dichte von $OD \approx 2,2$. Demnach werden ungefähr 99,4% des eingestrahnten Lichts absorbiert. Die verstreckte Folie weist dagegen einen Wert von $OD \approx 1,35$ auf, was bedeutet, dass mehr als 95,5% des eingestrahnten Lichts absorbiert wird. Somit weist dieses System eine hohe Lichtsammleffizienz auf.

Die zuvor dargestellten Ergebnisse durch die Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie beweisen die generelle Ausrichtbarkeit des Akzeptorfarbstoffes Rhodamin 123 bei der dafür verwendeten Konzentration der Farbstofflösung von $c(\text{Rhodamin 123}) = 5 \cdot 10^{-11} \text{ M}$. In unserer lichtsammelnden LSC-Folie haben wir allerdings eine Akzeptorkonzentration von $c(\text{Rhodamin 123}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ vorliegen. Daher soll die Ausrichtbarkeit des Akzeptorfarbstoffes auch bei dieser deutlich höheren Konzentration neben den Ergebnissen durch die Fluoreszenzanisotropiemessungen und dem dazugehörigen Parameter $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ durch eine weitere Methode verifiziert werden. Dafür wurden die in Kapitel 3.5 beschriebenen winkelabhängigen Absolutleistungsmessungen durchgeführt, indem die LSC-Folie mittels Immersionsöl an der Glashalbkugel angebracht wird um mögliche Brechungseffekte zu vermeiden. Im Fall der verstreckten LSC-Folie wird diese so montiert, dass die Verstreckungsrichtung parallel zur Detektionsachse liegt. Die in der LSC-Folie enthaltenen Donormoleküle werden mit Hilfe des gepulsten Pikosekunden-Diodenlasers angeregt. In der Folge kommt es zu einem Energietransfer auf die Akzeptormoleküle und mit den entsprechenden Filtern kann ausschließlich das Fluoreszenzemissionslicht der Akzeptormoleküle winkelabhängig mit einem Powermeter detektiert werden. Die gemessenen Fluoreszenz-

reszenzemissionsintensitäten sind sowohl für die unverstreckte als auch für die verstreckte LSC-Folie in der Tabelle 6 dargestellt.

Winkel in °	$I_{\text{Fl,unv.}}^{\text{A}}$ in nW	$I_{\text{Fl,ver}}^{\text{A}}$ in nW
0	2,36	1,52
10	17,69	9,63
20	23,06	14,77
30	25,03	16,32
40	26,28	17,64
50	27,22	19,68
60	28,10	21,35
70	28,98	22,73
80	29,99	23,92
90	31,58	24,75
100	32,21	24,85
110	32,76	24,47
120	32,93	23,50
130	33,11	22,17
140	32,20	20,65
150	30,45	19,06
160	26,63	17,72
170	13,25	12,81
180	2,00	2,05

Tabelle 6: Darstellung der gemessenen winkelabhängigen Fluoreszenzemissionsintensitäten des Akzeptors bei der Anregung des Donors von der unverstreckten sowie verstreckten LSC-Folie

Die gemessenen winkelabhängigen Fluoreszenzemissionsintensitäten werden für den theoretischen Maximalwert bei 90° auf 1 normiert und in einem Polarplot in Abbildung 29 dargestellt.

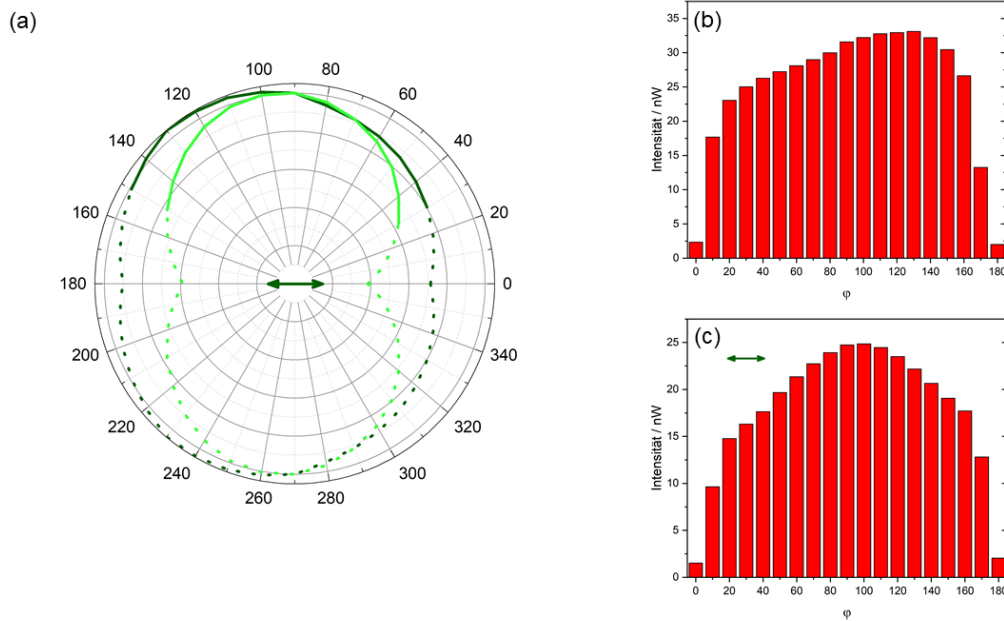


Abbildung 29: (a) Darstellung der normierten winkelabhängigen Fluoreszenzintensitäten für die unverstreckte Folie (dunkelgrün) und die verstreckte Folie (hellgrün). Die durchgezogene Linie zeigt die experimentell gemessenen Werte, während die gepunktete Linie die extrapolierten Daten darstellt. (b) Säulendiagramm der Winkelverteilung φ der unverstreckten Folie. (c) Säulendiagramm der Winkelverteilung φ der verstreckten Folie.

Die Abbildung 29 (a) zeigt die aus der Tabelle 6 normierten winkelabhängigen Fluoreszenzintensitäten für die unverstreckte Folie in dunkelgrün und für die verstreckte Folie in hellgrün. Da der verwendete Glashalbkugelaufbau ausschließlich die Winkel zwischen 0° und 180° messen kann, werden diese Daten gespiegelt und für den Bereich zwischen 180° und 360° dargestellt. Zudem werden die experimentell schlecht messbaren Winkelbereiche von 0° bis 30° bzw. 150° bis 180° zuvor extrapoliert. Somit zeigen die durchgezogenen Linien in (a) die tatsächlich gemessenen Werte, während die gestrichelten Linien die extrapolierten und berechneten Messdaten zeigen. Daneben werden in (b) und (c) die winkelabhängigen Intensitätsverteilungen der unverstreckten sowie der verstreckten Folie als Säulendiagramm dargestellt. Sowohl die dreidimensionale Winkelverteilung der Emissionsintensität in (a) als auch die Darstellung in (b) zeigen eine sehr isotrope Winkelverteilung der unverstreckten Folie, was zeigt, dass erwartungsgemäß keine Vorzugsorientierung vorliegt. Dagegen zeigt die mechanisch verstreckte LSC-Folie eine eindeutig anisotrope Winkelverteilung der Fluoreszenzintensität des Akzeptors, was eindeutig für eine Vorzugsorientierung spricht. Aus der dreidimensionalen Winkelverteilung in (a) als auch in der zweidimensionalen Darstellung in (c) ist zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität bei 90° und einem Wert von 1 auf einen Wert von ungefähr 0,7 bei 40° fällt, was einem Intensitätsverlust von 30% entspricht. Dabei sinkt die Intensität mit zunehmender Distanz zum Winkel $\varphi = 90^\circ$. Somit belegen die winkelabhängigen Absolut-

leistungsmessungen ebenfalls die Ausrichtbarkeit des Akzeptorfarbstoffes in der LSC-Folie bei höheren Konzentrationen.

Wie in der Abbildung 29 (a) zu erkennen ist, weist die unverstreckte Folie Werte von über 1 im Bereich von 100 bis 140° auf. Auch die Tabelle 6 zeigt, dass die maximale Fluoreszenzemissionsintensität bei 130° anstelle von 90° liegt. Das kann auf eine einfache experimentelle Ungenauigkeit zurückgeführt werden. Vermutlich war der Messkopf nicht perfekt auf die Mitte der Glashalbkugel bei 90° angepasst. In der Folge nähert sich der Messkopf bei Rotation ausgehend von der Glashalbkugelposition bei 90° in eine Richtung an die Glashalbkugel an, während er sich in der anderen Rotationsrichtung weiter von der Kugeloberfläche entfernt. Aufgrund der leicht abweichenden Distanz kommt es auch zu Abweichungen in der Intensität. Bei den erhöhten Intensitäten um 130° wird sich der Messkopf etwas näher an der Kugeloberfläche befinden, während er bei den Messwinkeln von unter 90° etwas weiter von der Halbkugel entfernt ist.

Zuletzt werden Pump-Probe-Messungen durchgeführt um Informationen über die genauen Energiemigrations- und Dipolreorientierungsprozesse zu erhalten. Dabei wird das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Donor-Akzeptor-System aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123 mit dem von Pieper et al. in der Literatur beschriebenen System aus Cumarin 1 als Donor und Cumarin 6 als Akzeptor verglichen.^[17] Dafür werden sowohl polarisationsabhängige Pump-Probe-Messungen als auch spektralaufgelöste Messungen mit unterschiedlichen Probe-Wellenlängen durchgeführt.

Die verwendete Solvent Green 7/Rhodamin 123-Folie weist in Lösung die bereits erwähnten Konzentrationen von $c(\text{Solvent Green 7}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $c(\text{Rhodamin 123}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ auf. Die Cumarin 1/Cumarin 6-Folie wurde dagegen mit den in der Literatur angegebenen Konzentrationen in Lösung von $c(\text{Cumarin 1}) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $c(\text{Cumarin 6}) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ hergestellt.^[17] Es werden Messungen sowohl an den unverstreckten als auch an den verstreckten Folien durchgeführt. Im Folgenden sollen die Systeme aus Cumarin 1 und Cumarin 6 mit C1/C6 und das System aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123 mit SG7/Rho123 abgekürzt werden. Die in Abbildung 30 dargestellten Messungen und Ergebnisse aus (A) bis (D) wurden jeweils an den unverstreckten Folien der Systeme SG7/Rho123 und C1/C6 vorgenommen, während die dargestellten Langzeitmessungen in (E) und (F) zu den verstreckten Folien gehören.

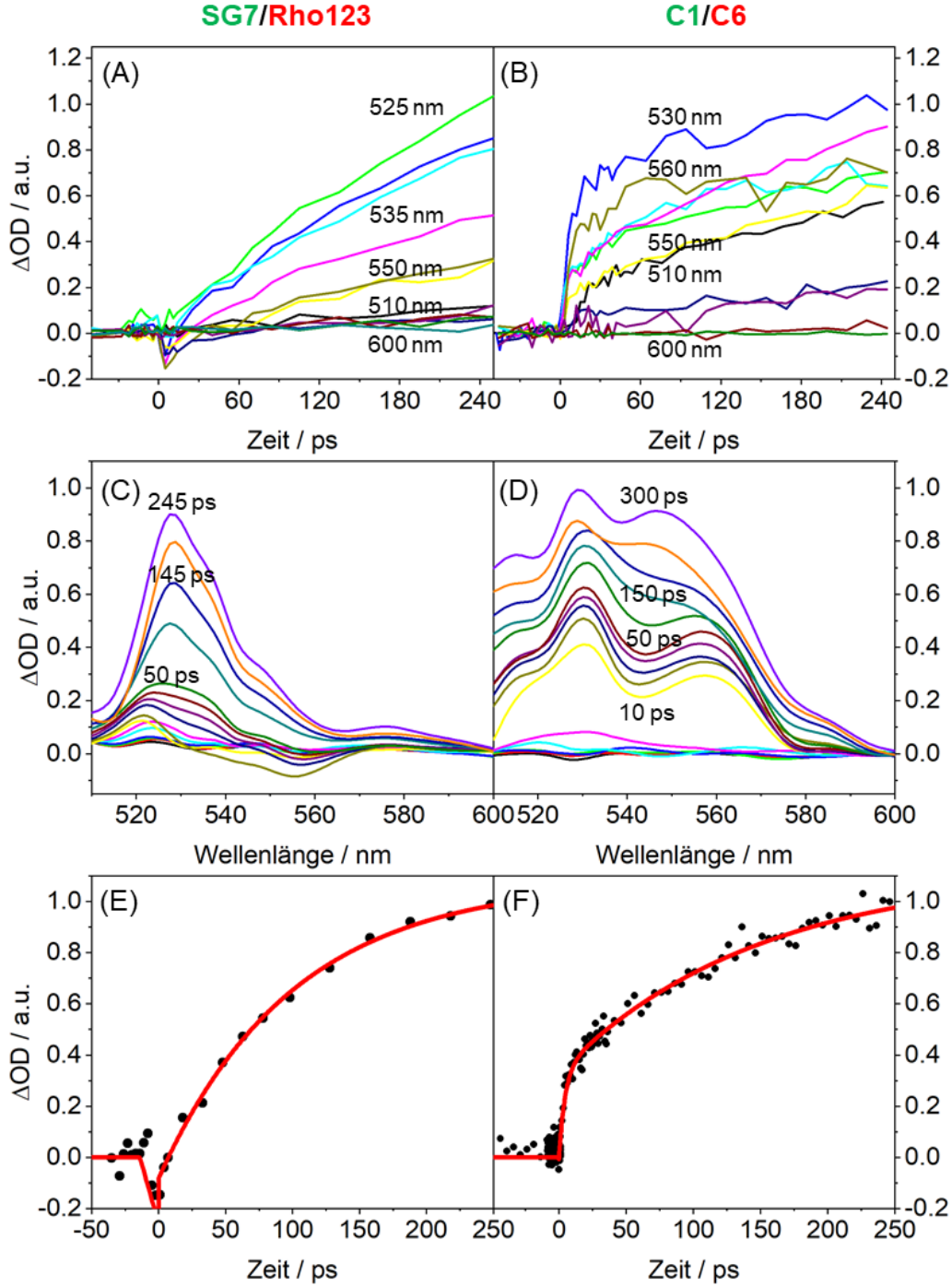


Abbildung 30: Pump-Probe-Messdaten von LSC-Folien mit orthogonaler Ausrichtung des Pump- und Probe-Strahls. Es werden zeitaufgelöste Signale für unterschiedliche Probe-Wellenlängen für das LSC-System aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123 in (A) sowie für Cumarin 1 und Cumarin 6 in (B) dargestellt. (C) und (D) zeigen die resultierenden transienten Absorptionsspektren der beiden Systeme bei unterschiedlichen Zeitaufösungen. In (E) und (F) werden die Langzeitmessungen der beiden Systeme dargestellt mit den dazugehörigen biexponentiellen Fits bei einer Pump-Wellenlänge von $\lambda_{Pump} = 400$ nm und einer Probe-Wellenlänge von $\lambda_{Probe} = 530$ nm.

Die Messungen der spektralen Auflösung in Abbildung 30 (A) und (B) wurden bei unterschiedlichen Probe-Wellenlängen zwischen 500 nm und 600 nm durchgeführt und zeigen im Fall des Systems SG7/Rho123 eine maximale Signalintensität bei einer Probe-Wellenlänge von 525 nm, während das System C1/C6 eine maximale Signalintensität bei einer Probe-Wellenlänge von 530 nm aufweist. Die in (E) und (F) dargestellten Langzeitmessungen zur Ermittlung der Zeitkonstanten werden zur Vergleichbarkeit bei der maximalen Signalintensität für letzteres System bei einer Probe-Wellenlänge von $\lambda_{Probe} = 530$ nm durchgeführt. Die Pump-Wellenlänge liegt bei sämtlichen Messungen bei $\lambda_{Pump} = 400$ nm.

Die Spektren der transienten Absorption zeigen ein Maximum bei 530 nm für das System SG7/Rho123 und ein Maximum bei 530 nm sowie bei 550 nm für C1/C6 (siehe Abbildung 30 (C) und (D)). Da die Lichtsammelsysteme C1/C6 sowie SG7/Rho123 aus unterschiedlichen Donor-Donor-Abständen und Donor-Akzeptor-Abständen bestehen, können mehrere Zeitkonstanten für die Kinetik erwartet werden. Diese können aus den Langzeitmessungen (siehe Abbildung 30 (E) und (F)) ermittelt werden. Die Langzeitmessungen setzen sich aus mehreren Einzelmessungen zusammen, die gemittelt werden. Anschließend werden bei den gemittelten Daten jeweils drei Datenpunkte zu einem zusammengefasst. Die dem Energietransfer- und dem Migrationsprozess zugehörigen Zeitkonstanten werden aus einem biexponentiellen Fit über den Daten der Langzeitmessungen erhalten. Dabei ergibt sich eine Zeitkonstante von $\tau_{nD \rightarrow A} \approx 2 - 15$ ps und eine Zeitkonstante von $\tau_{Donorpool \rightarrow A} \approx 100 - 200$ ps. Die kürzere Zeitkonstante $\tau_{nD \rightarrow A}$ korreliert dabei gut mit den nach Förster bekannten Zeitkonstanten für den Energietransfer von dem nächsten Donor auf ein Akzeptormolekül, während die längere Zeitkonstante $\tau_{Donorpool \rightarrow A}$ dem vorrangigen Prozess der Energiewanderung innerhalb des Donorpools und der Dipolmomentreorientierung zugeschrieben werden kann. Beide Zeitkonstanten hängen natürlich vom Abstand zwischen den Farbstoffen und somit von den eingesetzten Konzentrationen in den Folien ab. Da die Zeitkonstante des Energietransferprozesses $\tau_{nD \rightarrow A}$ im Pikosekundenbereich liegt und somit viel kurzlebiger ist, als die Lebensdauern der angeregten Zustände, welche im Nanosekundenbereich liegen, ist die Lichtumlenkungseffizienz in beiden Fällen bei nahezu 100% und somit unabhängig von kleinen Konzentrationsunterschieden. Dennoch führen Konzentrationsunterschiede zu den angegebenen Abweichungen bei den unterschiedlichen Zeitkonstanten. Wie nach Förster bekannt, hängt die Zeitkonstante des Energietransfers mit $1/r^6$ von dem Abstand zwischen den Donor- und Akzeptorfarbstoffen ab. Die beiden Zeitkonstanten $\tau_{nD \rightarrow A}$ und $\tau_{Donorpool \rightarrow A}$ der unverstreckten sowie der verstreckten Folie wurden für beide Systeme aus den jeweiligen in Abbildung 31 dargestellten Langzeitmessungen ermittelt und werden in Tabelle 7 gegenübergestellt. Die schwarzen Punkte zeigen die Messdaten der unverstreckten Folie, während die grauen Punkte die Messdaten der verstreckten Folie darstellen. Der biexponentielle Fit der unverstreckten Folie ist als rote Linie dargestellt und der biexponentielle Fit der verstreckten Folie als blaue Linie.

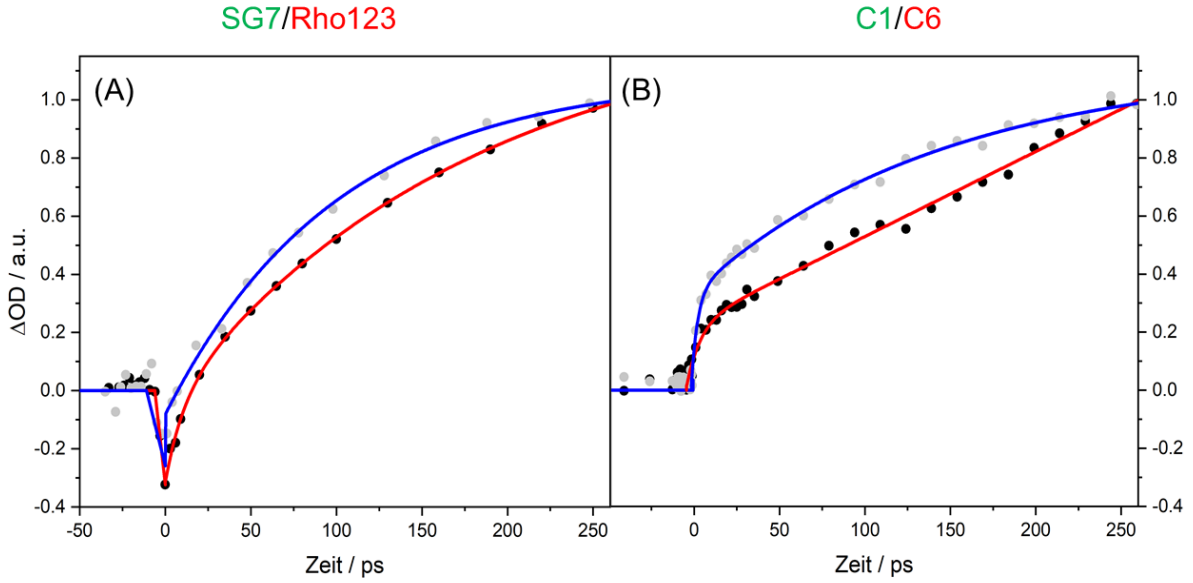


Abbildung 31: Pump-Probe-Langzeitmessungen an den ungestreckten Folien (schwarze Punkte) sowie den gestreckten Folien (graue Punkte) der Systeme SG7//Rho123 in (A) und an C1/C6 in (B). Die dazugehörigen biexponentiellen Fits sind für die ungestreckte Folie in Rot und für die gestreckte Folie in Blau gekennzeichnet. Die Messungen werden bei einer Pump-Wellenlänge von $\lambda_{Pump} = 400$ nm und einer Probe-Wellenlänge von $\lambda_{Probe} = 530$ nm durchgeführt.

Zeitkonstante	C1/C6 _{unv.}	C1/C6 _{ver.}	SG7/Rho123 _{unv.}	SG7/Rho123 _{ver.}
$\tau_{nD \rightarrow A}$ [ps]	4,81	2,72	10,71	5,91
$\tau_{Donorpool \rightarrow A}$ [ps]	5327	138,81	189,24	106,33

Tabelle 7: Darstellung der Zeitkonstanten $\tau_{nD \rightarrow A}$ und $\tau_{Donorpool \rightarrow A}$ für die ungestreckten und gestreckten Folien der Systeme C1/C6 sowie SG7/Rho123

Insgesamt zeigt sich hier die eindeutige Tendenz, dass die Zeitkonstanten in den gestreckten Folien abnehmen im Vergleich zu den ungestreckten Folien.

Während der durchschnittliche Abstand zwischen den Farbstoffen durch den Verstreckungsprozess konstant bleiben sollte, müssten die Farbstoffe zwar entlang der Verstreckungsrichtung durch das Vergrößern dieser Fläche weiter auseinanderrücken, aber zeitgleich in der Richtung senkrecht zur Verstreckungsrichtung näher zusammenrücken, was sich auch in der abnehmenden Foliendicke nach der Verstreckung zeigt, was wiederum zu einem schnelleren Energietransferprozess führen könnte.

Sowohl das C1/C6-System als auch das SG7/Rho123-System zeigen einen ähnlichen kinetischen Verlauf. Der einzige markante Unterschied des SG7/Rho123-Systems zeigt sich in einem Negativpeak im Spektrum der transienten Absorption, dessen Minimum bei einer Wellenlänge von ungefähr 555 nm liegt (siehe Abbildung 30 (C)). Auch in der spektralen Auflösung in Abbildung 30 (A) ist diese negative Kinetik bei einem zeitlichen Versatz des

Pump-Strahls von 0-50 ps zu erkennen.

Im nächsten Schritt sollen die Kinetiken der Energiemigration innerhalb des Donor pools und des Energietransfers zwischen Donor und Akzeptor von der Kinetik der Reorientierung der Dipolmomente abgegrenzt werden. Dafür wurden die in Kapitel 3.3 beschriebenen polarisationsabhängigen Pump-Probe-Messungen mit veränderten Polarisierungen des Pump- sowie des Probe-Strahls durchgeführt (siehe Abbildung 32). Da die SG7/Rho123-Folie das zuvor beschriebene Negativsignal im Bereich der Kinetiken mit der kürzeren Zeitkonstante enthält, wurden die polarisationsabhängigen Messungen ausschließlich an der C1/C6-Folie durchgeführt, welche keinen Negativpeak aufweist. Bei beiden in (A) und (B) dargestellten Messungen liegt die Polarisation des Probe-Strahls parallel zur Ausrichtung des Übergangsdipolmomentes vom Akzeptor, während die Polarisation des Pump-Strahls einmal parallel (rote Kurve) und einmal orthogonal (schwarze Kurve) dazu liegt. Hierbei ist zu erkennen, dass das Signal bei einer parallelen Polarisation des Pump-Strahls deutlich schneller ansteigt, als bei der orthogonalen Polarisation des Pump-Strahls. Folglich zeigt sich bei orthogonaler Polarisation des Pump-Strahls eine größere Zeitkonstante $\tau_{nD\leftrightarrow A\uparrow}$ als bei paralleler Polarisation des Pump-Strahls mit $\tau_{nD\uparrow\rightarrow A\uparrow}$, die beide im Bereich von 10-15 ps liegen.

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ist nach Förster ein Energietransfer effizienter bei einer parallelen Anordnung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor, während der Energietransfer kleiner wird, je näher sich der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten von Donor und Akzeptor 90° annähert. Aus diesem Wissen kann der unterschiedliche Kinetikverlauf in (A) und (B) begründet werden. Bei einer senkrechten Polarisation des Pump-Strahls werden bevorzugt Donormoleküle mit einem senkrechten Übergangsdipolmoment zum Übergangsdipolmoment der Akzeptoren angeregt. Der Energietransfer ist nach Förster ungünstig, sodass die Donormoleküle ihre Energie auf andere Donormoleküle mit einer günstigeren Ausrichtung ihres Übergangsdipolmomentes übertragen. Dieser Energietransfer zwischen den Donormolekülen vor dem finalen Energietransferschritt zwischen Donor und Akzeptor benötigt extra Zeit, was zu dem flacheren Anstieg der schwarzen Kurve im Vergleich zur roten führt.

In den lichtsammelnden LSC-Folien werden bevorzugt die Donormoleküle mit einem senkrechten Übergangsdipolmoment zum Übergangsdipolmoment des Akzeptors angeregt, da das von oben einfallende Sonnenlicht eher eine horizontale Polarisation aufweist, während die Polarisation des emittierten Lichts der Akzeptoren vertikal liegt. Folglich ist der Prozess der Energiemigration innerhalb des Donor pools für die LSC-Anwendung von entscheidender Bedeutung.

Aus diesem Grund sollen die Kinetiken dieses Prozesses näher analysiert werden, indem die Differenz der beiden Kurven der Abbildung 32 aus (A) und (B) mit paralleler sowie orthogonaler Polarisation der Donoranregung in (C) und (D) dargestellt wird. Die Kinetik

kann in drei Zustände eingeteilt werden. Der erste Zustand ist der Ausgangszustand mit einer ersten Anregung der Donormoleküle, die eine senkrechte Orientierung der Übergangsdipolmomente zu denen der Akzeptoren aufweisen (D_{\leftrightarrow}). Im Zwischenzustand findet eine Energieübertragung zwischen den Donoren statt, deren Übergangsdipolmoment zwischen dem des Donors im Ausgangszustand und dem der Akzeptormoleküle liegt (D_{pool}). Im finalen Zustand befinden sich die durch Energietransfer angeregten Akzeptoren (A_{\uparrow}). Es wird ein biexponentieller Fit über die Differenzspektren in (C) und (D) generiert (rote Kurve in (C) und (D)). Aus diesem Fit werden zwei Zeitkonstanten erhalten. Die erste Zeitkonstante, die auf den steigenden Bereich entfällt, könnte den Prozess des Energietransfers vom erstangeregten Donormolekül D_{\leftrightarrow} aus Zustand 1 auf die zufällig orientierten Moleküle im Donorpool D_{pool} aus Zustand 2 beschreiben. Hierbei ergibt sich eine Zeitkonstante von $\tau_{D_{\leftrightarrow} \rightarrow D_{pool}} \approx 13$ ps. Die zweite Zeitkonstante charakterisiert den abfallenden Bereich und beschreibt den Energietransfer von den zufällig orientierten Molekülen im Donorpool D_{pool} aus Zustand 2 auf die lichtlenkenden Akzeptormoleküle A_{\uparrow} aus Zustand 3, deren Übergangsdipolmoment parallel zur Photovoltaikzelle ausgerichtet ist. Diese Zeitkonstante weist einen Wert von $\tau_{D_{pool} \rightarrow A_{\uparrow}} \approx 50$ ps auf.

Demzufolge zeigen die polarisationsabhängigen Pump-Probe-Messungen der C1/C6-Folie, dass der Energietransfer von senkrecht ausgerichteten Donoren auf Donoren aus dem Donorpool mit isotroper Orientierung der Übergangsdipolmomente $\tau_{D_{\leftrightarrow} \rightarrow D_{pool}} \approx 13$ ps benötigt, während der anschließende Energietransferprozess vom Donorpool auf die lichtweiterleitenden Akzeptormoleküle mit anisotroper Orientierung der Übergangsdipolmomente $\tau_{D_{pool} \rightarrow A_{\uparrow}} \approx 50$ ps beträgt.

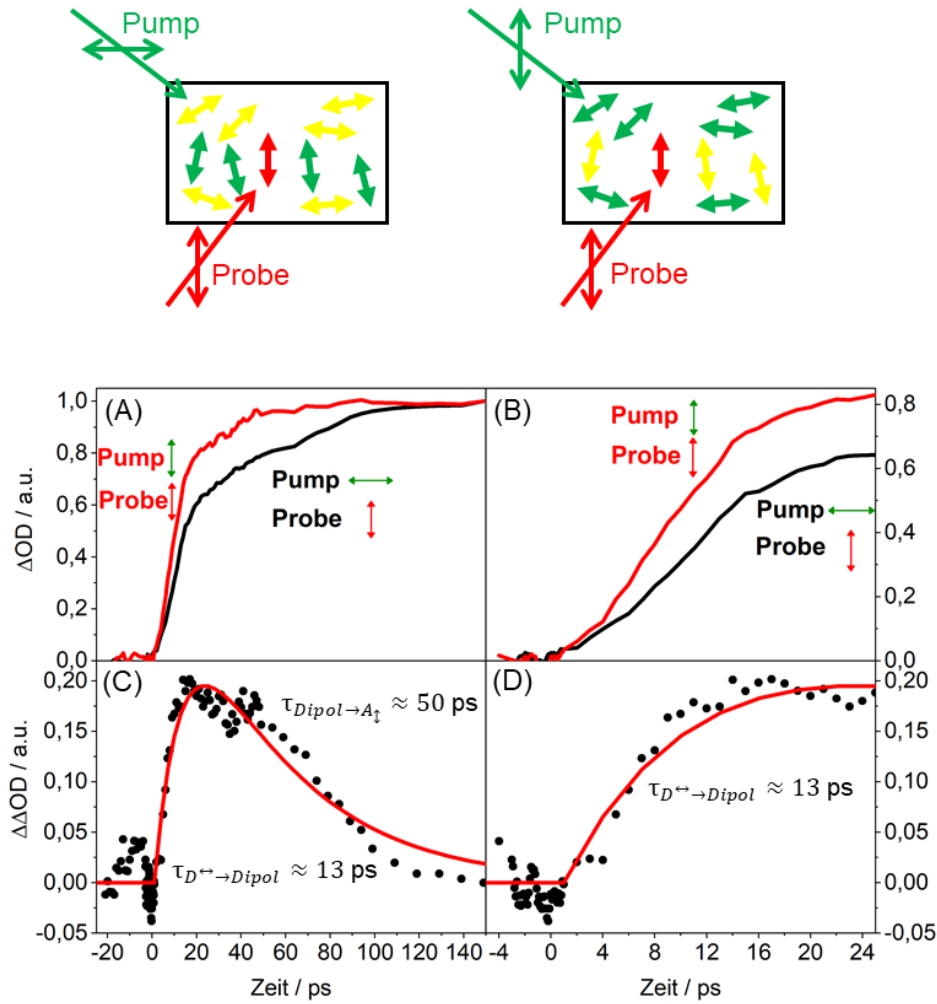


Abbildung 32: Darstellung von polarisationsabhängigen Pump-Probe-Messungen mit unterschiedlicher Polarisation des Pump-Strahls bei einer Pump-Wellenlänge von $\lambda_{Pump} = 400$ nm und einer Probe-Wellenlänge von $\lambda_{Probe} = 530$ nm für das LSC-System aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123. (A) und (B) zeigen Pump-Probe-Messdaten einer verstreckten Folie mit einer Polarisation von Pump und Probe parallel zur Ausrichtung der Akzeptormoleküle (rote durchgezogene Linie) und einer senkrechten Polarisation des Pump zur Polarisation des Probe und der Ausrichtung der Akzeptormoleküle (schwarze durchgezogene Linie). In (C) und (D) werden berechnete Kinetikdaten (schwarze Punkte) mit den dazugehörigen biexponentiellen Fits (rote Linie) gezeigt. Die berechneten Daten ergeben sich dabei aus der Differenz der in (A) und (B) dargestellten Daten mit dem Pump-Strahl, dessen Polarisation parallel bzw. orthogonal zur Akzeptorausrichtung liegt. Hier zeigen (B) und (D) die Daten von (A) und (C) in einem vergrößerten Darstellungsbereich.

Die unterschiedlichen Prozesse, die in den Folien sowohl bei einer parallelen als auch senkrechten Polarisation des Pump-Strahls in Relation zur Lage der Übergangsdipolmomente der Akzeptoren ablaufen, werden schematisch in der nachstehenden Abbildung 33 veranschaulicht.

Hierbei werden die Prozesse in fünf zeitliche Abschnitte in (A) bzw. vier Abschnitte in (B) unterteilt. Die gelben Doppelpfeile symbolisieren die angeregten Donormoleküle. Die roten Lappen illustrieren die Polarisation während der einzelnen Abschnitte.

In (A) werden die Prozesse bei einer Donoranregung mit einer senkrechten Polarisation des Pump-Strahls im Vergleich zur Lage der Übergangsdipolmomente der Akzeptoren berücksichtigt (siehe Abbildung 33 (A) Schritt 1). In der Folge werden vorzugsweise Donormoleküle mit einer Ausrichtung parallel zur Polarisation des Pump-Strahls und somit senkrecht zur Ausrichtung der Akzeptoren angeregt (siehe Abbildung 33 (A) Schritt 2). Die in diesem Schritt dargestellte Situation entspricht dem häufigsten Einfallswinkel des Lichts bei LSC-Folien, wie in Kapitel 2.5 beschrieben. In herkömmlichen LSC-Anwendungen aus nur einem Farbstoffsystem resultieren vorzugsweise Emissionen in die gleiche Richtung aus der das Einfallslight kommt, sodass in der Folge der hohe Verlustkegel entsteht. In dem hier verwendeten System aus zwei Farbstoffen wird stattdessen das Anregungslicht auf die Akzeptoren übertragen, welche eine vertikale Orientierung vorweisen, sodass deren Emissionslicht nicht dem Verlustkegel unterliegt, weil diese in einem Winkel emittieren, die für die TIR geeignet ist. Dabei kann es zu einer Anregung des nächsten Donors mit einer ähnlichen Orientierung wie der des Akzeptors kommen oder zu einem Energietransfer eines horizontal ausgerichteten Donors auf einen zufällig ausgerichteten Donor innerhalb des Donorpool. Für diese beiden dargestellten Prozesse des Energietransfers nach Förster vom nächsten angeregten Donor auf den Akzeptor sowie dem Energietransfer von senkrecht ausgerichteten Donoren auf Donoren aus dem Donorpool mit isotroper Orientierung der Übergangsdipolmomente ergeben sich die zuvor aufgeführten Zeitkonstanten von $\tau_{nD \rightarrow A} \approx 2 - 15$ ps und $\tau_{D \leftrightarrow \rightarrow D_{pool}} \approx 13$ ps. Diese Prozesse laufen also auf einer Zeitskala von 2 bis 15 ps ab. Die verbleibenden angeregten Donormoleküle zeigen also keine Vorzugsorientierung mehr. Für Donoren, deren Übergangsdipolmoment nahezu parallel zum Übergangsdipolmoment der Akzeptoren liegt (siehe Abbildung 33 (A) Schritt 3), läuft der Energietransfer deutlich schneller ab, als bei Donoren, die einen größeren Winkel zwischen ihrem Übergangsdipolmoment und dem der Akzeptoren aufweisen (siehe Abbildung 33 (A) Schritt 4). Diesem Schritt kann die in Abbildung 32 dargestellte Zeitkonstante $\tau_{D_{pool} \rightarrow A \uparrow} \approx 50$ ps zugeschrieben werden. Der letzte Schritt beschreibt den Zustand, ab dem alle Donormoleküle ihre Energie auf die Akzeptoren übertragen haben (siehe Abbildung 33 (A) Schritt 5). Es resultiert somit eine anisotrope Fluoreszenzmissionspolarisation, die senkrecht zu der anfänglichen Anregungspolarisation liegt. Hierbei ergeben sich Zeitkonstanten von über 200 ps.

In (B) werden dagegen die Prozesse bei einer Donoranregung mit einer parallelen Polari-

tion des Pump-Strahls im Vergleich zur Lage der Übergangsdipolmomente der Akzeptoren berücksichtigt (siehe Abbildung 33 (B) Schritt 1). Der Energietransfer vom angeregten Donor auf den Akzeptor findet hier deutlich schneller statt, da die vorzugsweise angeregten Donoren mit parallelem Übergangsdipolmoment zu dem der Akzeptoren ihre Energie direkt transferieren können (siehe Abbildung 33 (B) Schritt 2) und der Prozess des Energietransfers von horizontal ausgerichteten Donoren auf die vertikal ausgerichteten Donoren mit parallelem Übergangsdipolmoment zu den Akzeptoren somit hinfällig ist. Daher wird der zweite Schritt aus Abbildung 33 (A) hier quasi übersprungen. Da im Fall (B) im Gegensatz zu Fall (A) somit direkt Donoren mit einer für den Förster-Energietransfer begünstigten parallelen Orientierung zwischen Donor und Akzeptor angeregt werden, resultieren die in Abbildung 32 dargestellten schnelleren Kinetiken mit einem steileren Anstieg der roten Kurve im Vergleich zur schwarzen Kurve. Auch die angeregten Donoren mit größerer Entfernung zu den Akzeptoren weisen eine bevorzugte Orientierung mit parallelem Übergangsdipolmoment zu den Akzeptoren auf, sodass auch hier ein schneller Energietransfer möglich ist (siehe Abbildung 33 (B) Schritt 3). Die rote Kurve in Abbildung 32 (A) zeigt, dass bei vertikaler Anregung durch den Pump-Strahl der Prozess des Energietransfers bereits nach ungefähr 40 ps abgeschlossen ist, während anhand der schwarzen Kurve eindeutig zu erkennen ist, dass bei horizontaler Anregung durch den Pump-Strahl der Energietransfer erst nach über 100 ps abgeschlossen ist. Der letzte Schritt beschreibt auch hier wieder den Zustand, ab dem alle Donormoleküle ihre Energie auf die Akzeptoren übertragen haben (siehe Abbildung 33 (B) Schritt 4).

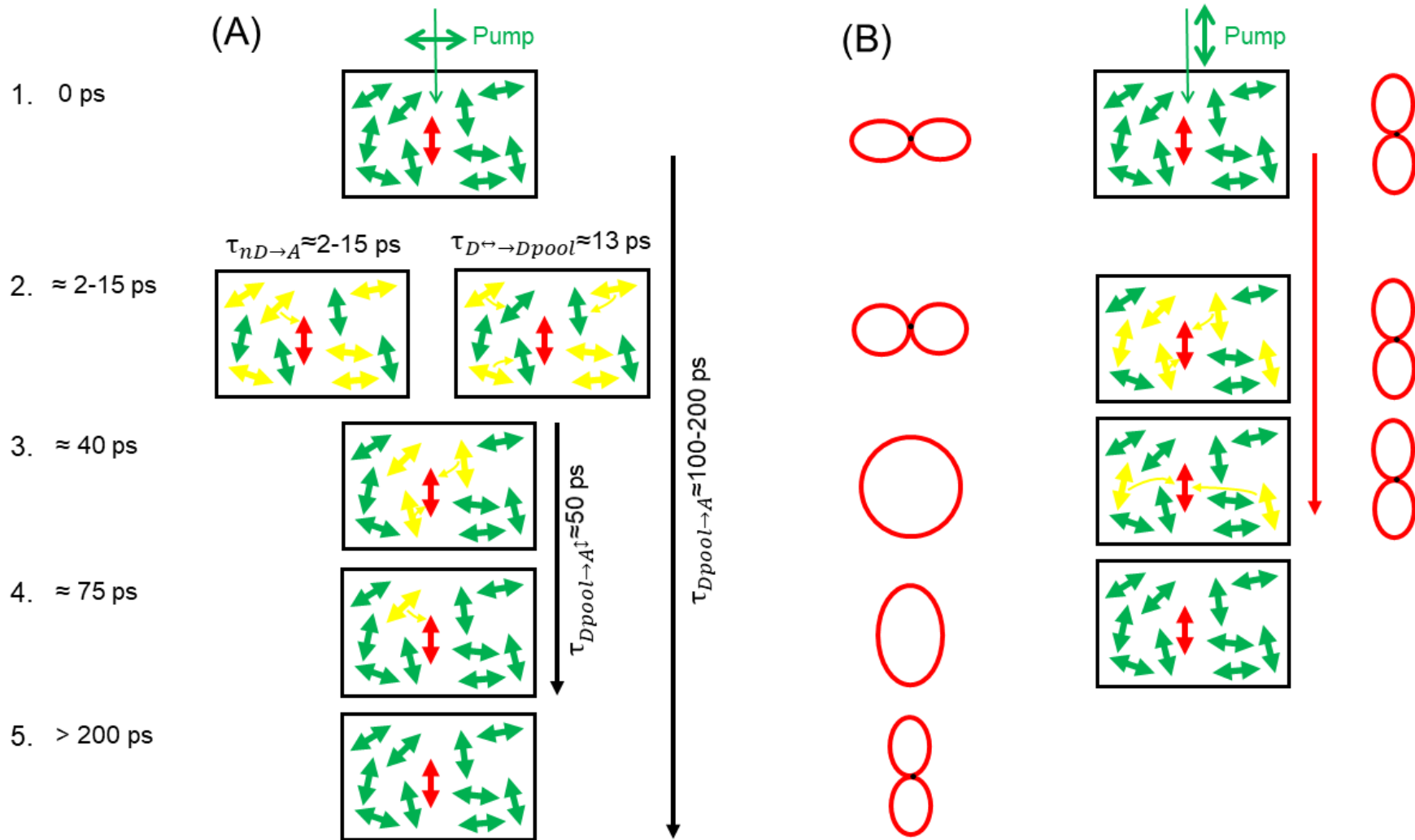


Abbildung 33: Schematische Darstellung für den Energieweiterleitungsprozess sowie der Depolarisation/Repolarisation. (A) zeigt die Depolarisation des lichtsammelnden Donor pools und die anschließende Repolarisation in einer Orientierung, die senkrecht zu den Übergangsdipolmomenten der zu Beginn angeregten Donormolekülen liegt. In (B) zeigt sich ein schnellerer Lichtweiterleitungsprozess durch den Donor bei einer Anregungspolarisation, die parallel zu den Übergangsdipolmomenten des Akzeptors liegt. Die vorliegende Polarisation der einzelnen Schritte 1 bis 5 ist in Rot veranschaulicht.

4.5 Vergleich zwischen den Systemen SG7/Rho123 und C1/C6

Nachdem im vorangegangenen Kapitel eine genaue Untersuchung und Charakterisierung des Systems SG7/Rho123 stattgefunden hat und die aus den Pump-Probe-Messungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die am Energietransfer beteiligten Prozesse vom System SG7/Rho123 mit denen des von Pieper et al. beschriebenen C1/C6-Systems verglichen wurden, sollen in diesem Kapitel die Absorptions- sowie Emissionsspektren der beiden Systeme genauer verglichen werden und für die konkrete Anwendung im LSC eine geeignete Photovoltaikzelle für beide Systeme beschrieben werden.^[17]

Dimroth et al. beschreiben 2016 eine Solarzelle aus vier Schichten, die zu der Zeit die höchste Solarzellenkonversionseffizienz von 46% bei der Bestrahlungsstärke von 508 Sonnen aufweist. Die vier Schichten bestehen aus InGaP, GaAs, Indiumgalliumarsenidphosphid (GaInAsP) und Indiumgalliumarsenid (GaInAs).^[201] Die oberste Schicht aus InGaP zeigt dabei ein EQE-Spektrum, welches eine sehr gute Überlappung mit den Emissionsspektren der beiden Akzeptoren Cumarin 6 und Rhodamin 123 der jeweiligen Systeme aufweist. Daher könnte diese Schicht als potentielle Photovoltaikzelle für die beiden hier beschriebenen LSC-Systeme dienen.

Die folgende Abbildung 34 zeigt die normierten Absorptions- sowie Emissionsspektren der Donor- und Akzeptorfarbstoffe sowohl für die unverstreckten als auch für die verstreckten LSC-Folien in den beiden Systemen C1/C6 in (A) sowie SG7/Rho123 in (B). Außerdem sind das EQE-Spektrum der InGaP-Photovoltaik in blau sowie das Solarspektrum in orange dargestellt. Die Absorptionsspektren sind in grün und die Fluoreszenzemissionsspektren in rot gekennzeichnet. Für die unverstreckte Folie wird eine durchgezogene Linie verwendet und für die verstreckten Folien dagegen eine gestrichelte. Es fällt auf Anhieb auf, dass die Absorptions- sowie Emissionsspektren von SG7/Rho123 rotverschoben sind im Vergleich zu den Spektren von C1/C6. So liegen die Absorptionsmaxima von Cumarin 1 und Cumarin 6 bei 377 nm und 470 nm, während die Absorptionsmaxima von Solvent Green 7 und Rhodamin 123 bei 461 nm und 516 nm liegen. Die Emissionsmaxima von Cumarin 1 und Cumarin 6 betragen 432 nm bzw. 509 nm und von Solvent Green 7 und Rhodamin 123 betragen diese 508 nm bzw. 536 nm.

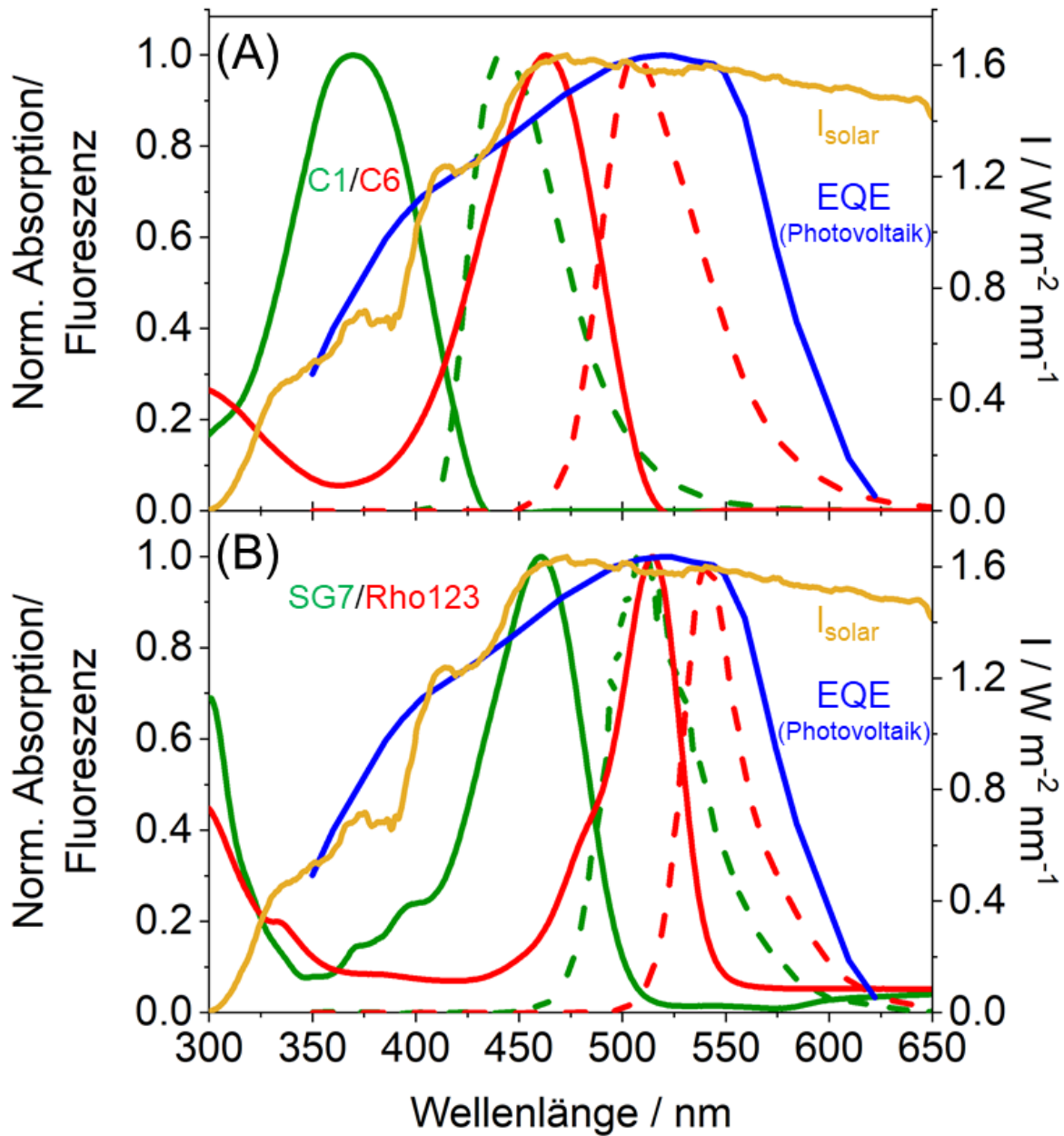


Abbildung 34: Darstellung der normierten Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren von Donor- und Akzeptorfarbstoff sowie des terrestrischen Solarstrahlungsspektrums (orange) und dem EQE-Spektrum der InGaP-Schicht der Weltrekordsolarzelle (blau). Die Spektren des Donors sind in grün dargestellt und die des Akzeptors in rot. Die durchgezogene Linie zeigt dabei das normierte Absorptionsspektrum, während die gestrichelte Linie das Fluoreszenzemissionsspektrum repräsentiert. In (A) wird zum Vergleich das von Pieper et al. vorgestellte C1/C6-System gezeigt und in (B) das im Rahmen dieser Arbeit erforschte SG7/Rho123-System.^[17,31] EQE-Spektrum © 2016 IEEE. Verwendet und gedruckt mit Genehmigung (siehe Anhang) aus Dimroth et al. von 2016.^[201] Solarstrahlungsspektrum verwendet und gedruckt mit Genehmigung, welches lizenziert ist unter CC BY 4.0.^[202]

Das von Pieper et al. beschriebene in Abbildung 34 (A) dargestellte System aus Cumarin 1 und Cumarin 6 weist hohe Emissionsquanteneffizienzen von über 85% auf. Von diesen Photonen werden wiederum 90% in eine Richtung abgelenkt, die aufgrund von TIR durch den LSC nutzbar gemacht werden können.^[17] Allerdings weist das System ein Absorptionsmaximum für den Donor Cumarin 1 bei ungefähr 377 nm auf. Dagegen zeigt das hier vorgestellte System ein Absorptionsmaximum für den Donor Solvent Green 7 bei 461 nm. Wie in der Abbildung 34 zu erkennen ist, weist das Solarspektrum sein Intensitätsmaximum ebenfalls bei ungefähr 460 nm auf, während die Intensität des Solarspektrums im Bereich des Absorptionsmaximums von Cumarin 1 bei unter 40% von der Maximalintensität liegt. Das bedeutet wiederum, dass das hier eingeführte System SG7/Rho123 2,5 bis 3 mal so viel Energie aus der Sonnenstrahlung aufnimmt, wie das System C1/C6. Dieses Defizit für das C1/C6-System könnte durch dickere LSC-Folien kompensiert werden, damit mehr Licht aufgenommen werden kann. Eine dickere Schicht führt zu einer gleichbleibenden Lichtsammelfläche ober- und unterhalb des LSC, aber einer größeren seitlichen Austrittsfläche, an der die Photovoltaik angebracht ist. Folglich wird mehr kostspieliges Photovoltaikmaterial benötigt. Eine weitere Möglichkeit um das Energieaufnahmedefizit des C1/C6-Systems zu kompensieren wäre eine Erhöhung der Farbstoffkonzentrationen. Damit sind allerdings die zuvor erläuterten Quenching-Effekte und Reabsorptionsverluste verbunden.

Somit kann festgehalten werden, dass das hier beschriebene LSC-System aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123 in Kombination mit der InGaP-Photovoltaik mehr Energie aus dem Sonnenlicht generieren kann als das bisher beschriebene System aus Cumarin 1 und Cumarin 6. Folglich kann vorzugsweise dieses System als Teil eines Tandem-LSC genutzt werden um das Sonnenlicht in einem Wellenlängenbereich von 400-500 nm effizient zu nutzen.

5 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues LSC-System vorgestellt, welches aus dem Donorfarbstoff Solvent Green 7 und dem Akzeptorfarbstoff Rhodamin 123 besteht. Der Donor überträgt mittels FRET seine Energie auf den Akzeptor. Durch eine zufällige Orientierung des Donors kann eine hocheffiziente Lichtsammlung ($>95\%$) aus jedem Einfallswinkel gewährleistet werden. Somit kann der LSC auch diffuses Sonnenlicht nutzbar machen, was eine Anwendung in wolkigen Regionen ermöglicht. Der Akzeptor dagegen weist eine Vorzugsorientierung als Folge einer mechanischen Verstreckung der Polymermatrix auf. Diese führt zu einer Minimierung des aus der LSC-Anwendung bekannten Verlustkegels, da die von den Akzeptormolekülen emittierten Photonen stärker der Totalreflexion unterliegen. Außerdem sorgt die Ausrichtung der Akzeptormoleküle für eine optimale Energieweiterleitung auf die am LSC angebrachte PV-Zelle. Die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente des Akzeptors in der verstreckten Polymerfolie konnte durch den empirischen Parameter $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ mittels Fluoreszenzanisotropie, durch winkelabhängige Absolutleistungsmessungen und mit Hilfe der Fluoreszenzpolarisation-Einzelmolekül-Mikroskopie nachgewiesen werden. Letztere zeigt im dreidimensionalen Raum eine parallele Orientierung der Übergangsdipolmomente der Akzeptormoleküle zueinander. Durch Versuchsreihen wurden die optimalen Absolutkonzentrationen für die beiden Farbstoffe sowie das beste Konzentrationsverhältnis ermittelt. Dabei ergibt sich eine Konzentration für den Donor Solvent Green 7 von $c(\text{Solvent Green 7}) \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und eine Konzentration für den Akzeptor Rhodamin 123 von $c(\text{Rhodamin 123}) \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Ein Donorüberschuss sorgt dafür, dass eine nahezu vollständige Lichtsammlung durch den Donor resultiert, wobei die Reabsorptionseffekte minimiert werden. Auf der Grundlage dieses bereits von Pieper et al. beschriebenen Prinzips der LSC-Anwendung werden also die beiden Hauptverlustprozesse durch den Verlustkegel und der Reabsorption minimal gehalten.^[17] Eine Analyse mittels Ultrakurzzeitspektroskopie liefert die Zeitkonstanten der Energietransferprozesse. Hierbei wird eine Zeitkonstante von $\tau_{nD \rightarrow A} \approx 2 - 15 \text{ ps}$ für den Energietransferprozess vom nächsten Donormolekül auf ein Akzeptormolekül und eine Zeitkonstante von $\tau_{\text{Donorpool} \rightarrow A} \approx 100 - 200 \text{ ps}$ für den zuvor ablaufenden Prozess der Energiemigration innerhalb des Donorpools und der Dipolmomentreorientierung erhalten. Mit Hilfe von polarisationsabhängigen Pump-Probe-Messungen können diese Vorgänge charakterisiert werden. Bei dem Fall eines horizontal polarisierten Pump-Strahls senkrecht zum Übergangsdipolmoment des Akzeptors resultiert eine langsamere Kinetik mit flacherem Anstieg im Vergleich zu einer vertikalen Polarisation des Pump-Strahls, da im zweiten Fall direkt die Donormoleküle mit einer für den Energietransfer begünstigten Orientierung parallel zum Übergangsdipolmoment des Akzeptors angeregt werden (siehe Abbildung 32). Folglich wird der Energietransferschritt übersprungen, bei dem die Energie von einem ungünstig orientierten Donormolekül, welches senkrecht zum Akzeptor liegt, auf ein vorteilhaft orientiertes Donormolekül mit par-

allelem Übergangsdipolmoment transferiert wird (siehe Abbildung 33).

Der Vorteil gegenüber dem von Pieper et al. beschriebenen System liegt darin, dass der Donorfarbstoff Solvent Green 7 des hier beschriebenen Systems sein Absorptionsmaximum in einem Bereich hat, in dem das Intensitätsmaximum des Solarspektrums liegt, sodass das hier vorgestellte SG7/Rho123-System 2,5 bis 3 mal so viel Energie aus der Sonnenstrahlung mit Hilfe einer InGaP-Photovoltaik umwandeln kann.

Das hier vorgestellte System aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123 ist die Folge eines umfangreichen Farbstoffscreenings, bei dem 30 organische Farbstoffe (siehe Abbildung 18) in eine Polymermatrix aus PVA eingebettet, anschließend mechanisch verstreckt und auf eine mögliche resultierende Ausrichtung der Farbstoffe untersucht wurden. Auf Grundlage der Ergebnisse konnte nicht nur das hier vorgestellte LSC-System erhalten werden. Daneben wurden zahlreiche Informationen über die Ausrichtbarkeit der verwendeten Farbstoffe erhalten. Unter Einbezug der Molekülstrukturen wurde anschließend ein Zusammenhang zwischen der Struktur und der Ausrichtbarkeit der Farbstoffe abgeleitet. Dabei wurde der Parameter η eingeführt. Dieser lässt eine theoretische Vorhersage über die Ausrichtbarkeit eines Farbstoffes anhand seiner Molekülstruktur zu. Diese theoretischen Abschätzungen korrelieren dabei für alle 30 Moleküle mit den Ergebnissen des aus der Fluoreszenzanisotropie erhaltenen empirischen Parameters $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$. Der Parameter η ergibt sich als Quotient aus der Anzahl an bandinternen Atomen und der Anzahl an bandexternen Atomen. Dabei wird das längste planare Band an Ringstrukturen betrachtet. Für den Fall, dass mehr bandinterne Atome als bandexterne Atome vorliegen, resultiert ein Faktor von $\eta > 1,0$. Die Farbstoffe, welche einen Faktor von $\eta > 1$ und einen empirisch ermittelten Faktor für die Ausrichtbarkeit von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} > 2$ zeigen, sind somit sehr gut als potentielle Akzeptormoleküle geeignet. Demgegenüber sind Farbstoffe mit einem Faktor von $\eta < 1$, was mit einem empirisch ermitteltem Faktor von $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} < 1,5$ gleichgesetzt werden kann, potentielle Donormoleküle.

Neben dem Farbstoffscreening wurde auch ein Polymerscreening durchgeführt, bei dem Farbstoffe mit bekannter Ausrichtbarkeit in PVA in andere Polymermatrizen eingebettet wurden. Dabei zeigen manche Polymere ungünstige Materialeigenschaften. Das PMMA ist spröde und zeigt eine geringe Bruchfestigkeit, sodass in Folge einer Verstreckung Deformationen in Form von milchigen Verfärbungen, Rissen oder Wellen auftreten. Die Ergebnisse der Fluoreszenzanisotropiemessungen zeigen für die Farbstoffe in den anderen verwendeten Polymeren PMMA, SEBS und PPC keine signifikante Ausrichtbarkeit nach einer mechanischen Verstreckung.

Der Zusammenhang zwischen der Struktur und der Ausrichtbarkeit von Molekülen, der sich aus den Abbildungen 24 und 25 ergibt, sowie der Zusammenhang der Depolarisation/Repolarisation von Licht (siehe Abbildung 32 und 33) bilden die Wissensgrundlage um neue Moleküle für licht sammelnde Systeme im Rahmen einer LSC-Anwendung zu finden, sodass durch weitere Folienschichten als Teil eines Tandem-LSC der gesamte Spek-

tralbereich des sichtbaren Lichts mit hocheffizienten Solarzellen nutzbar gemacht werden kann. Des Weiteren kann erstere Erkenntnis für andere Systeme genutzt werden, in denen die Ausrichtbarkeit von Molekülen eine übergeordnete Rolle spielt, wie zum Beispiel in den Bereichen der Optoelektronik, der Kommunikationstechnologie, der optischen Logikschaltungen, der Emissionsanwendungen und bei Anwendungen, die sich das Prinzip von *Upconversion* und *Downconversion* zu Nutze machen.

Wie bereits erwähnt bieten LSC insbesondere den Vorteil diffuses Sonnenlicht effizient nutzbar zu machen.^[7] Daher ist eine Anwendung vor allem in bewölkten und schattigen Regionen denkbar. Die vielzähligen Vorteile der LSC, wie die Variabilität in Farbe, Gewicht und Transparenz bieten zudem einige Möglichkeiten in der Anwendung und Verbauung.^[5,10,40,48–56] Dazu gehören beispielweise Fenster, Wände, Fassaden, Dächer, Fliesen, Elektroautos, Lärmschutzwände und einige weitere.^[5,57–70] Somit ergeben sich neben dem Hauptaspekt der Energiegewinnung durch die LSC auch noch die Aspekte der optischen Verschönerung und des Lärmschutzes.

In Zukunft können Farbstoffsysteme für weitere LSC-Schichten im Rahmen eines Tandem-LSC erforscht werden, die im Vergleich zu dem hier vorgestellten System das bathochrome Licht mit Wellenlängen von über 500 nm nutzen. Somit könnte ein zukünftiger Tandem-LSC den gesamten sichtbaren Spektralbereich nutzbar machen. Dabei kann der hier vorgestellte Parameter η genutzt werden, um vielversprechende Farbstoffe sowohl mit als auch ohne Ausrichtbarkeit zu finden.

Neben den organischen Farbstoffen spielen insbesondere QDs eine wichtige Rolle in der aktuellen LSC-Forschung.^[7,107–110] Da diese breite Absorptionsspektren aufweisen, könnte eine LSC-Folie mit QDs den gleichen Wellenlängenbereich effizient nutzbar machen, wie mehrere Polymerfolien mit organischen Luminophoren zusammen. Zudem zeigen QDs den Vorteil hoher Photostabilität.^[90] Hierbei ist allerdings auf die Wahl der Polymermatrix zu achten, da sie einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität der QDs gegenüber Luft und Licht sowie auf ihre Emissionsintensität hat.^[82,114–116]

Außerdem können weitere Untersuchungen an anderen Polymeren als Matrixmaterial für einen LSC durchgeführt werden, um mehr grundlegende Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen der Polymerstruktur und der Ausrichtbarkeit von Luminophoren zu erlangen. Auf diese Weise könnte ein Polymer gefunden werden, welches die Rolle des hier verwendeten PVA einnimmt, aber eine noch bessere Stabilität gegenüber Photodegradation, Luft, Wasser und Hitze aufweist.

Abbildungsverzeichnis

1	Zusammensetzung der deutschen Bruttostromerzeugung im Jahr 2019. Die Darstellung ist frei nach einer Statistik der Agentur für Erneuerbare Energien angefertigt. ^[20]	4
2	Anteil der Photovoltaik am Stromverbrauch in Deutschland in den Jahren 2002 bis 2020. Hierbei handelt es sich um eine selbst angefertigte Darstellung frei nach einer Statistik des Bundesverbandes der Energie- und Wasserwirtschaft. ^[21]	5
3	Vergleich zwischen Spektren der Sonnenstrahlung ohne Atmosphärenabschwächung (AM 0) und vorhandener Atmosphärenabschwächung (AM 1,5G/AM 1,5D) mit der Strahlung eines schwarzen Körpers bei 6000 K (BB 6000 K). <i>In Anlehnung an Rühle et al. (2016).^[23] Copyright ©2017, Elsevier. Übersetzt und neu gedruckt mit Genehmigung (siehe Anhang).</i>	6
4	Darstellung der unterschiedlichen Arten der Sonnenstrahlung. AM 0: Sonnenstrahlung außerhalb der Atmosphäre. AM 1: Sonnenstrahlung senkrecht auf die Erdoberfläche. AM 1.5: Sonnenstrahlung in einem Einfallswinkel von 48,2° zur Senkrechten. <i>In Anlehnung an Rühle et al. (2016).^[23] Copyright ©2017, Elsevier. Übersetzt und neu gedruckt mit Genehmigung (siehe Anhang).</i>	7
5	Schematische Darstellung des Photosynthesekreislaufs	9
6	Schematischer Aufbau einer PV-Zelle	10
7	Spektrale Analyse der minimalen Verluste einer Silizium-Solarzelle (Bandlücke = 1.1 eV) unter Bestrahlung mit einem 1,5G Sonnenspektrum. Diese Verluste werden durch die Shockley-Queisser-Grenze beschrieben. <i>In Anlehnung an Semonin et al. (2012).^[3] Copyright ©2012, Elsevier. Übersetzt und neu gedruckt mit Genehmigung (siehe Anhang).</i>	12
8	Das Jablonski-Schema. Eigene Darstellung in Anlehnung an P. J. Walla (2014). ^[33]	13
9	Stokes-Verschiebung	14
10	Franck-Condon-Prinzip in Anlehnung an P. J. Walla (2014). ^[33]	15
11	Schematischer Aufbau eines LSC. Das einstrahlende Sonnenlicht (gelber Pfeil) wird von den Farbstoffmolekülen (blaue Punkte) absorbiert. Diese senden Emissionslicht (grüner Pfeil) aus, welches durch totale interne Reflexion an die seitlich von der Polymermatrix befestigte Solarzelle (grau) geleitet wird.	18

- 12 (A) Die LSC-Panels können als optisches Bauelement in Fenstern verarbeitet werden. Neben dem positiven optischen Effekt kann so auch Solarenergie gesammelt und in elektrische Energie umgewandelt werden. Eine Anwendung hierfür könnte wie das Musac Museum in León (Spanien) aussehen, welches bereits bunte Fenster besitzt. *Foto: Eduardo Sentchordi. Aus Debije et al. (2012).^[7] Copyright ©2015, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. Abdruck mit Genehmigung (siehe Anhang).* (B) Verarbeitung von LSC-Panels in akustischen Lärmschutzelementen. Neben der Lichtsammlung und der optischen Verschönerung sollen diese Elemente des Straßenlärm reduzieren. *Aus Bognár et al. (2020).^[70] Copyright ©2020, Elsevier. Abdruck mit Genehmigung (siehe Anhang).* 21
- 13 Verlustprozesse in einem LSC. 1. Der Auftreffwinkel des Emissionslichtes ist kleiner als der kritische Winkel, sodass es zu keiner TIR kommt und das Licht aus dem Polymer austritt (engl. *escape cone loss*). 2. Verluste durch Reabsorption. 3. Verluste durch Reflektion an der äußeren Polymeroberfläche. 4. Transmission des Sonnenlichts. 5. Verlust durch die Absorption von der Polymermatrix. 6. Umwandlung der Energie von den Luminophoren in Wärme und Schwingung. 7. Unregelmäßigkeiten in der Polymermatrix. 8. Unebenheiten an der Oberfläche der Matrix. 9. Begrenzte Photostabilität der Luminophore. 10. Verluste durch die PV-Zelle. Eigene Darstellung in Anlehnung an Debije et al. (2012).^[7] 22
- 14 Schematische Darstellung des Verlustkegels. Das einfallende Licht (gelber Pfeil) wird von den Luminophoren (blaue Punkte) absorbiert und anschließend emittiert (grüner Pfeil). Im Fall von (a) wird das Licht innerhalb eines Winkels des Verlustkegels (orange) emittiert, sodass das Licht aus dem LSC tritt. Im Fall von (b) wird das Licht in einem Winkel emittiert, sodass es der TIR unterliegt und im LSC verbleibt. 23
- 15 a) Schema eines herkömmlichen LSC. Das einfallende Licht (gelber Pfeil) wird von den Luminophoren (blaue Punkte) absorbiert und innerhalb des Verlustkegels emittiert (grüner Pfeil) und unterliegt somit nicht der TIR, sodass es den LSC verlässt. b) Schema eines LSC mit wellenlängenselektivem Spiegel (grau). Das einfallende Licht (gelber Pfeil) wird von den Luminophoren (blaue Punkte) absorbiert und innerhalb des Verlustkegels emittiert (grüner Pfeil), aber durch den wellenlängenselektiven Spiegel reflektiert. . . 27

16	Schematischer Aufbau eines FRET-LSC nach Pieper et al. Die Donormoleküle (blaue Doppelpfeile) liegen zufällig orientiert vor, während die Akzeptormoleküle (grüne Doppelpfeile) alle parallel zur PV-Zelle ausgerichtet sind. Die Donormoleküle absorbieren das Sonnenlicht (gelbe Pfeile). Durch Donormigration gelangt das Licht zu Donormolekülen, die parallel zu den ausgerichteten Akzeptormolekülen liegen, sodass ein Energietransfer nach Förster begünstigt stattfindet. Die ausgerichteten Akzeptormoleküle können das Emissionslicht effizient auf die PV-Zelle weiterleiten.	29
17	Schematischer Aufbau eines Tandem-LSC. Das einfallende Licht (gepunktete Pfeile) wird wellenlängenabhängig in den einzelnen LSC-Schichten von den Luminophoren absorbiert. Die Farbe des LSC zeigt dabei an, welche Wellenlänge in der jeweiligen Schicht von den gleichgefärbten Donormolekülen absorbiert und somit letztendlich in elektrische Energie umgewandelt wird. Die ausgerichteten Akzeptoren sind in der Farbe des Emissionslichts gekennzeichnet.	30
18	Darstellung von Molekülstrukturen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Luminophore	33
19	Darstellung der Molekülstruktur von Rhodamin 123 und dem Übergangsdipolmoment (roter Doppelpfeil), welches sich in der planaren Ebene des konjugierten π -Systems befindet	34
20	Darstellung der Molekülstruktur von Polyvinylalkohol	39
21	Schematische Darstellung der Fluoreszenzpolarisationsmessung. Als Beispiel wird das Molekül 1,6 Diphenyl-1,3,5-hexatrien abgebildet. Die Vektoren \vec{M}_A und \vec{M}_{Fl} sind die Übergangsdipolmoment der Absorption und der Fluoreszenzemission. Der Winkel zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten ist der Winkel α . Der Winkel Θ beschreibt den Winkel zwischen dem Molekül und der z-Achse, während der Winkel Φ den Winkel zwischen dem Molekül und der x-Achse beschreibt. Es handelt sich um eine eigene Darstellung in Anlehnung an Walla (2014). ^[33]	41
22	Schematischer Aufbau der Pump-Probe-Ultrakurzzeitspektroskopie	48
23	Schematische Darstellung der Probenhalterung für die Pump-Probe-Messungen. Der Pump-Strahl (blau) und der Probe-Strahl (grün) treffen auf die unverstreckte farbstoffdotierte Polymerfolie mit den Donormolekülen (blaue Doppelpfeile) und den Akzeptormolekülen (grüne Doppelpfeile). Es handelt sich um eine eigene Darstellung in Anlehnung an Pieper et al. ^[17]	50
24	Darstellung von Molekülstrukturen der verwendeten Luminophore. Die Moleküle, welche in der Ebene des Bandes mit den planaren Ringstrukturen liegen, sind in der Darstellung rot gefärbt.	59

25	Vergleich des experimentell bestimmten Parameters $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ zur Ausrichtbarkeit der Übergangsdipolmomente von Farbstoffen mit dem strukturabhängigen Abschätzungsparameter η für die verwendeten Farbstoffe.	60
26	Halterung zur Fixierung der PPC-Folien	63
27	Schematische Darstellung der Anregungspolarisation aus drei Raumrichtungen (a). Es resultiert ein Einzelmolekül-Bild mit eingezeichneten Übergangsdipolmomenten der unverstreckten Akzeptor-Folie (b) und der verstreckten Akzeptor-Folie (c). Die dreidimensionale Orientierung der Übergangsdipolmomente wird in (d) für die unverstreckte Akzeptor-Folie und in (e) für die verstreckte Akzeptor-Folie dargestellt. Die Winkelverteilung des Azimutwinkels φ wird in (f) für die unverstreckte und in (g) für die verstreckte Folie gezeigt.	67
28	Darstellung der Optischen Dichte (a) und der normierten Fluoreszenzemissionsintensität (b) der unverstreckten und verstreckten Solvent Green 7/Rhodamin 123-Folie in Abhängigkeit von der Wellenlänge.	69
29	(a) Darstellung der normierten winkelabhängigen Fluoreszenzemissionsintensitäten für die unverstreckte Folie (dunkelgrün) und die verstreckte Folie (hellgrün). Die durchgezogene Linie zeigt die experimentell gemessenen Werte, während die gepunktete Linie die extrapolierten Daten darstellt. (b) Säulendiagramm der Winkelverteilung φ der unverstreckten Folie. (c) Säulendiagramm der Winkelverteilung φ der verstreckten Folie.	71
30	Pump-Probe-Messdaten von LSC-Folien mit orthogonaler Ausrichtung des Pump- und Probe-Strahls. Es werden zeitaufgelöste Signale für unterschiedliche Probe-Wellenlängen für das LSC-System aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123 in (A) sowie für Cumarin 1 und Cumarin 6 in (B) dargestellt. (C) und (D) zeigen die resultierenden transienten Absorptions-spektren der beiden System bei unterschiedlichen Zeitaufösungen. In (E) und (F) werden die Langzeitmessungen der beiden Systeme dargestellt mit den dazugehörigen biexponentiellen Fits bei einer Pump-Wellenlänge von $\lambda_{Pump} = 400$ nm und einer Probe-Wellenlänge von $\lambda_{Probe} = 530$ nm.	73
31	Pump-Probe-Langzeitmessungen an den unverstreckten Folien (schwarze Punkte) sowie den verstreckten Folien (graue Punkte) der Systeme SG7//Rho123 in (A) und an C1/C6 in (B). Die dazugehörigen biexponentiellen Fits sind für die unverstreckte Folie in Rot und für die verstreckte Folie in Blau gekennzeichnet. Die Messungen werden bei einer Pump-Wellenlänge von $\lambda_{Pump} = 400$ nm und einer Probe-Wellenlänge von $\lambda_{Probe} = 530$ nm durchgeführt.	75

- 32 Darstellung von polarisationsabhängigen Pump-Probe-Messungen mit unterschiedlicher Polarisation des Pump-Strahls bei einer Pump-Wellenlänge von $\lambda_{Pump} = 400\text{ nm}$ und einer Probe-Wellenlänge von $\lambda_{Probe} = 530\text{ nm}$ für das LSC-System aus Solvent Green 7 und Rhodamin 123. (A) und (B) zeigen Pump-Probe-Messdaten einer verstreckten Folie mit einer Polarisation von Pump und Probe parallel zur Ausrichtung der Akzeptormoleküle (rote durchgezogene Linie) und einer senkrechten Polarisation des Pump zur Polarisation des Probe und der Ausrichtung der Akzeptormoleküle (schwarze durchgezogene Linie). In (C) und (D) werden berechnete Kinetikdaten (schwarze Punkte) mit den dazugehörigen biexponentiellen Fits (rote Linie) gezeigt. Die berechneten Daten ergeben sich dabei aus der Differenz der in (A) und (B) dargestellten Daten mit dem Pump-Strahl, dessen Polarisation parallel bzw. orthogonal zur Akzeptorausrichtung liegt. Hier zeigen (B) und (D) die Daten von (A) und (C) in einem vergrößerten Darstellungsbereich. 78
- 33 Schematische Darstellung für den Energieweiterleitungsprozess sowie der Depolarisation/Repolarisation. (A) zeigt die Depolarisation des lichtsammelnden Donorpools und die anschließende Repolarisation in einer Orientierung, die senkrecht zu den Übergangsdipolmomenten der zu Beginn angeregten Donormolekülen liegt. In (B) zeigt sich ein schnellerer Lichtweiterleitungsprozess durch den Donor bei einer Anregungspolarisation, die parallel zu den Übergangsdipolmomenten des Akzeptors liegt. Die vorliegende Polarisation der einzelnen Schritte 1 bis 5 ist in Rot veranschaulicht. 81
- 34 Darstellung der normierten Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren von Donor- und Akzeptorfarbstoff sowie des terrestrischen Solarstrahlungsspektrums (orange) und dem EQE-Spektrum der InGaP-Schicht der Weltrekordsolarzelle (blau). Die Spektren des Donors sind in grün dargestellt und die des Akzeptors in rot. Die durchgezogene Linie zeigt dabei das normierte Absorptionsspektrum, während die gestrichelte Linie das Fluoreszenzemissionsspektrum repräsentiert. In (A) wird zum Vergleich das von Pieper et al. vorgestellte C1/C6-System gezeigt und in (B) das im Rahmen dieser Arbeit erforschte SG7/Rho123-System.^[17,31] *EQE-Spektrum © 2016 IEEE. Verwendet und gedruckt mit Genehmigung (siehe Anhang) aus Dimroth et al. von 2016.*^[201] *Solarstrahlungsspektrum verwendet und gedruckt mit Genehmigung, welches lizenziert ist unter CC BY 4.0.*^[202] 83

Tabellenverzeichnis

1	Verwendete Lösungsmittel und Wahl der Heiztemperatur in Abhängigkeit vom Polymer	45
2	Teil 1 der Darstellung aller verwendeten Luminophore und den ermittelten Parametern $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ und η bei dem jeweiligen Verstreckungsgrad sowie den dazugehörigen Wellenlängen für das Absorptionsmaximum λ_{max}^{abs} sowie für das Emissionsmaximum λ_{max}^{ems} und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} . .	54
3	Teil 2 der Darstellung aller verwendeten Luminophore und den ermittelten Parametern $\Delta \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$ und η bei dem jeweiligen Verstreckungsgrad sowie den dazugehörigen Wellenlängen für das Absorptionsmaximum λ_{max}^{abs} sowie für das Emissionsmaximum λ_{max}^{ems} und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} . .	55
4	Erzielte Verstreckungsgrade von PMMA-Folien in Abhängigkeit vom Massenanteil	62
5	Fluoreszenzanisotropiemessung der farbstoffdotierten PMMA-Folien	62
6	Darstellung der gemessenen winkelabhängigen Fluoreszenzemissionsintensitäten des Akzeptors bei der Anregung des Donors von der unverstreckten sowie verstreckten LSC-Folie	70
7	Darstellung der Zeitkonstanten $\tau_{nD \rightarrow A}$ und $\tau_{Donorpool \rightarrow A}$ für die unverstreckten und verstreckten Folien der Systeme C1/C6 sowie SG7/Rho123	75

Literatur

- [1] D. de Boer, *SPIE Newsroom* **2010**, 10–12.
- [2] A. Goetzberger, W. Greube, *Applied physics* **1977**, *14*, 123–139.
- [3] O. E. Semonin, J. M. Luther, M. C. Beard, *Materials Today* **2012**, *15*, 508–515.
- [4] W. Shockley, H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 510–519.
- [5] S. Tsoi, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen, M. G. Debije, *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*, 337–341.
- [6] J. S. Batchelder, A. H. Zewail, T. Cole, *Applied optics* **1979**, *18*, 3090–3110.
- [7] M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 12–35.
- [8] B. C. Rowan, L. R. Wilson, B. S. Richards, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2008**, *14*, 1312–1322.
- [9] W. G. J. H. M. van Sark, K. W. J. Barnham, L. H. Slooff, A. J. Chatten, A. Büchtemann, A. Meyer, S. J. McCormack, R. Koole, D. J. Farrell, R. Bose, E. E. Bende, A. R. Burgers, T. Budel, J. Quilitz, M. Kennedy, T. Meyer, C. D. M. Donegá, A. Meijerink, D. Vanmaekelbergh, *Optics express* **2008**, *16*, 21773–21792.
- [10] J. C. Goldschmidt, M. Peters, A. Bösch, H. Helmers, F. Dimroth, S. W. Glunz, G. Willeke, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 176–182.
- [11] M. G. Debije, M.-P. Van, P. P. C. Verbunt, M. J. Kastelijn, R. H. L. van der Blom, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen, *Applied optics* **2010**, *49*, 745–751.
- [12] J. C. Goldschmidt, M. Peters, L. Prönneke, L. Steidl, R. Zentel, B. Bläsi, A. Gombert, S. Glunz, G. Willeke, U. Rau, *physica status solidi (a)* **2008**, *205*, 2811–2821.
- [13] U. Rau, F. Einsele, G. C. Glaeser, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 171101.
- [14] C. Nobile, L. Carbone, A. Fiore, R. Cingolani, L. Manna, R. Krahne, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2009**, *21*, 264013.
- [15] P. P. C. Verbunt, A. Kaiser, K. Hermans, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, M. G. Debije, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2714–2719.
- [16] A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, C. Weder, *Nature* **1998**, *392*, 261–264.
- [17] A. Pieper, M. Hohgardt, M. Willich, D. A. Gacek, N. Hafi, D. Pfennig, A. Albrecht, P. J. Walla, *Nature communications* **2018**, 666.
- [18] Konrad Mertens, *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*, Carl Hanser Verlag München, München, **2020**.
- [19] P. N. Stearns, *The industrial revolution in world history*, ROUTLEDGE, [S.l.], **2021**.

- [20] Der Strommix in Deutschland im Jahr 2019, (Hrsg.: Agentur für Erneuerbare Energien), https://www.unendlich-viel-energie.de/media/image/53681.AEE_Strommix_Deutschland_2019_Sept20_72dpi.jpg, abgerufen am: 15.04.2021.
- [21] Anteil der Photovoltaik an der Bruttostromerzeugung in Deutschland in den Jahren 2002 bis 2020, (Hrsg.: BDEW, AGEB, Statistisches Bundesamt, Statistik der Kohlenwirtschaft, BMWi, ZSW), <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/250915/umfrage/anteil-der-photovoltaik-an-der-stromerzeugung-in-deutschland/>, abgerufen am: 14.04.2021.
- [22] J. K. Shultis, R. E. Faw, D. S. McGregor, *Fundamentals of Nuclear Science and Engineering Third Edition*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [23] S. Rühle, *Solar Energy* **2016**, *130*, 139–147.
- [24] F. Kasten, A. T. Young, *Applied optics* **1989**, *28*, 4735–4738.
- [25] E. W. Weiler, L. Nover, W. Nultsch, *Allgemeine und molekulare Botanik: 30 Tabellen*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2008**.
- [26] J. Barber, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 185–196.
- [27] A. S. Raghavendra, *Photosynthesis: A comprehensive treatise*, Cambridge University Press, Cambridge, Angleterre, **2000**.
- [28] P. Singh, N. M. Ravindra, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *101*, 36–45.
- [29] M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Ho-Baillie, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2017**, *25*, 668–676.
- [30] J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, M. A. Steiner, A. G. Norman, H. L. Guthrey, M. R. Young, T. Song, T. Moriarty, *Nature Energy* **2020**, *5*, 326–335.
- [31] M. M. Willich, L. Wegener, J. Vornweg, M. Hohgardt, J. Nowak, M. Wolter, C. R. Jacob, P. J. Walla, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2020**, DOI 10.1073/pnas.2019198117.
- [32] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. ed., Springer, New York, NY, **2006**.
- [33] P. J. Walla, *Modern biophysical chemistry: Detection and analysis of biomolecules*, 2., updated and expanded ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [34] T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Unveränd. Nachdr. der 1. Aufl. 1950, im Lit.-Verz. erg. um spätere Veröff. des Autors, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1982**.
- [35] *FRET - Förster Resonance Energy Transfer: From theory to applications*, (Hrsg.: I. Medintz, N. Hildebrandt), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

- [36] M. Born, *Optik: Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*, Dritte Auflage, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1972**.
- [37] T. Markvart, *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*, 026101.
- [38] A. F. Mansour, M. G. El-Shaarawy, S. M. El-Bashir, M. K. El-Mansy, M. Hammam, *Polymer Testing* **2002**, *21*, 277–281.
- [39] M. G. Debije, V. A. Rajkumar, *Solar Energy* **2015**, *122*, 334–340.
- [40] O. Y. Edelenbosch, M. Fisher, L. Patrignani, W. G. J. H. M. van Sark, A. J. Chatten, *Optics Express* **2013**, *21 Suppl 3*, A503–14.
- [41] E. Bende, L. H. Slooff, A. R. Burgers, W. van Sark, M. Kennedy, **2008**, DOI 10.4229/23RDEUPVSEC2008-1CV.2.6.
- [42] K. Wu, H. Li, V. I. Klimov, *Nature Photonics* **2018**, *12*, 105–110.
- [43] J. Wiegman, E. van der Kolk, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *103*, 41–47.
- [44] G. Smestad, H. Ries, R. Winston, E. Yablonovitch, *Solar Energy Materials* **1990**, *21*, 99–111.
- [45] G. Griffini, M. Levi, S. Turri, *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77*, 528–536.
- [46] V. A. Rajkumar, C. Weijers, M. G. Debije, *Renewable Energy* **2015**, *80*, 308–315.
- [47] A. Salem, A. Mansour, N. El-Sayed, A. Bassyouni, *Renewable Energy* **2000**, *20*, 95–107.
- [48] E.-H. Banaei, A. F. Abouraddy, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2015**, *23*, 403–416.
- [49] F. Bellina, C. Manzini, G. Marianetti, C. Pezzetta, E. Fanizza, M. Lessi, P. Minei, V. Barone, A. Pucci, *Dyes and Pigments* **2016**, *134*, 118–128.
- [50] G. Colantuono, A. Buckley, R. Erdelyi, *Journal of Lightwave Technology* **2013**, *31*, 1033–1044.
- [51] J. J. H. Videira, E. Bilotti, A. J. Chatten, *Optics Express* **2016**, *24*, A1188–200.
- [52] R. H. Inman, G. V. Shcherbatyuk, D. Medvedko, A. Gopinathan, S. Ghosh, *Optics Express* **2011**, *19*, 24308–24313.
- [53] K. R. McIntosh, N. Yamada, B. S. Richards, *Applied Physics B* **2007**, *88*, 285–290.
- [54] P. Bernardoni, M. Tonezzer, D. Vincenzi, S. Baricordi, G. Calabrese, V. Guidi, *39363383* **2015**.
- [55] L. H. Slooff, N. J. Bakker, P. M. Sommeling, A. Büchtemann, A. Wedel, W. G. J. H. M. van Sark, *physica status solidi (a)* **2014**, *211*, 1150–1154.

- [56] C. Tummeltshammer, A. Taylor, A. J. Kenyon, I. Papakonstantinou, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, *144*, 40–47.
- [57] N. Aste, L. C. Tagliabue, P. Palladino, D. Testa, *Solar Energy* **2015**, *114*, 174–182.
- [58] N. Aste, L. C. Tagliabue, C. Del Pero, D. Testa, R. Fusco, *Renewable Energy* **2015**, *76*, 330–337.
- [59] M. Debije, *Nature* **2015**, *519*, 298–299.
- [60] M. K. Assadi, H. Hanaei, N. M. Mohamed, R. Saidur, S. Bakhoda, R. Bashiri, M. Moayedfar, *Applied physics* **2016**, *122*, 1–12.
- [61] M. Rüdiger, S. Fischer, J. Frank, A. Ivaturi, B. S. Richards, K. W. Krämer, M. Hermle, J. C. Goldschmidt, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *128*, 57–68.
- [62] F. M. Vossen, M. P. Aarts, M. G. Debije, *Energy and Buildings* **2016**, *113*, 123–132.
- [63] F. Meinardi, A. Colombo, K. A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V. I. Klimov, S. Brovelli, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 392–399.
- [64] J. L. Banal, J. M. White, K. P. Ghiggino, W. W. H. Wong, *Scientific Reports* **2014**, *4*, 4635.
- [65] L. H. Slooff, S. Verkuilen, M. M. de Jong, M. N. van den Donker, M. Kanellis, M. G. Debije, *Luminescent solar noise barrier - large scale testing and modeling*, Petten: ECN, **2016**.
- [66] W. van Sark, P. Moraitis, C. Aalberts, M. Drent, T. Grasso, Y. L’Ortije, M. Visschers, M. Westra, R. Plas, W. Planje, *Solar RRL* **2017**, *1*, 1600015.
- [67] P. Bernardoni, R. Zarcone, M. Tonezzer, D. Vincenzi, M. Brocato, G. Calabrese, V. Guidi, S. Baricordi, *39363383* **2015**.
- [68] P. Bernardoni, M. Tonezzer, D. Vincenzi, V. Guidi, S. Baricordi, G. Calabrese, **2015**.
- [69] M. Kanellis, M. M. de Jong, L. Slooff, M. G. Debije, *Renewable Energy* **2017**, *103*, 647–652.
- [70] Á. Bognár, S. Kusnadi, L. H. Slooff, C. Tzikas, R. C. Loonen, M. M. de Jong, J. L. M. Hensen, M. G. Debije, *Renewable Energy* **2020**, *151*, 1141–1149.
- [71] M. J. Schnepf, M. Mayer, C. Kuttner, M. Tebbe, D. Wolf, M. Dulle, T. Altantzis, P. Formanek, S. Förster, S. Bals, T. A. F. König, A. Fery, *Nanoscale* **2017**, *9*, 9376–9385.
- [72] P. P. C. Verbunt, C. Sánchez-Somolinos, D. J. Broer, M. G. Debije, *Optics express* **2013**, *21 Suppl 3*, A485–93.

- [73] S. McDowall, T. Butler, E. Bain, K. Scharnhorst, D. Patrick, *Applied optics* **2013**, *52*, 1230–1239.
- [74] O. M. ten Kate, K. M. Hooning, E. van der Kolk, *Applied optics* **2014**, *53*, 5238–5245.
- [75] J. S. Batchelder, A. H. Zewail, T. Cole, *Applied optics* **1981**, *20*, 3733–3754.
- [76] L. R. Bradshaw, K. E. Knowles, S. McDowall, D. R. Gamelin, *Nano Letters* **2015**, *15*, 1315–1323.
- [77] F. Zhang, N.-N. Zhang, Y. Zhang, S. Yan, S. Song, B. Jun, G. Chen, *Chinese Physics B* **2017**, *26*, 054201.
- [78] J. Bomm, A. Büchtemann, A. J. Chatten, R. Bose, D. J. Farrell, N. L. Chan, Y. Xiao, L. H. Slooff, T. Meyer, A. Meyer, W. G. van Sark, R. Koole, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 2087–2094.
- [79] M. J. Currie, J. K. Mapel, T. D. Heidel, S. Goffri, M. A. Baldo, *Science (New York N.Y.)* **2008**, *321*, 226–228.
- [80] L. Desmet, A. J. M. Ras, D. K. G. de Boer, M. G. Debije, *Optics letters* **2012**, *37*, 3087–3089.
- [81] D. J. Farrell, W. G. J. H. M. van Sark, S. T. Velthuijsen, R. E. I. Schropp, *physica status solidi (c)* **2010**, NA–NA.
- [82] S. J. Gallagher, B. Norton, P. C. Eames, *Solar Energy* **2007**, *81*, 813–821.
- [83] S.-J. Ha, J.-H. Kang, D. H. Choi, S. K. Nam, E. Reichmanis, J. H. Moon, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 3621–3627.
- [84] Y. Li, J. Olsen, K. Nunez-Ortega, W.-J. Dong, *Solar Energy* **2016**, *136*, 668–674.
- [85] F. Meinardi, S. Ehrenberg, L. Dharmo, F. Carulli, M. Mauri, F. Bruni, R. Simonutti, U. Kortshagen, S. Brovelli, *Nature Photonics* **2017**, *11*, 177–185.
- [86] V. Wittwer, W. Stahl, A. Goetzberger, *Solar Energy Materials* **1984**, *11*, 187–197.
- [87] L. H. Slooff, A. R. Burgers, M. G. Debije in High and Low Concentration for Solar Electric Applications III, (Hrsg.: M. Symko-Davies), SPIE, **2008**, S. 704306.
- [88] C. L. Mulder, P. D. Reusswig, A. M. Velázquez, H. Kim, C. Rotschild, M. A. Baldo, *Optics express* **2010**, *18 Suppl 1*, A79–90.
- [89] K. Barnham, J. L. Marques, J. Hassard, P. O’Brien, *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 1197–1199.
- [90] A. J. Chatten, K. Barnham, B. F. Buxton, N. J. Ekins-Daukes, M. A. Malik, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, *75*, 363–371.
- [91] Dick K. G. de Boer, Cees R. Ronda, Wilco Keur, Andries Meijerink in International Society for Optics and Photonics, **2011**, 81080E.

- [92] F. Vollmer, W. Rettig, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *95*, 143–155.
- [93] G. V. Shcherbatyuk, R. H. Inman, C. Wang, R. Winston, S. Ghosh, *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 191901.
- [94] R. Reisfeld, *Journal of the Less Common Metals* **1983**, *93*, 243–251.
- [95] B. Balaban, S. Doshay, M. Osborn, Y. Rodriguez, S. A. Carter, *Journal of Luminescence* **2014**, *146*, 256–262.
- [96] A. L. Martínez, D. Gómez, *Journal of Photonics for Energy* **2016**, *6*, 045504.
- [97] F. Mateen, M. Ali, S. Y. Lee, S. H. Jeong, M. J. Ko, S.-K. Hong, *Solar Energy* **2019**, *190*, 488–494.
- [98] C. Tummeltshammer, A. Taylor, A. J. Kenyon, I. Papakonstantinou, *Journal of Applied Physics* **2014**, *116*, 173103.
- [99] H. Zhao, D. Benetti, X. Tong, H. Zhang, Y. Zhou, G. Liu, D. Ma, S. Sun, Z. M. Wang, Y. Wang, F. Rosei, *Nano Energy* **2018**, *50*, 756–765.
- [100] L. Zdražil, S. Kalytchuk, K. Holá, M. Petr, O. Zmeškal, Š. Kment, A. L. Rogach, R. Zbořil, *Nanoscale* **2020**, *12*, 6664–6672.
- [101] D. J. Farrell, M. Yoshida, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2012**, *20*, 93–99.
- [102] C. Menelaou, J. ter Schiphorst, A. M. Kendhale, P. Parkinson, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning, L. M. Herz, *The journal of physical chemistry letters* **2015**, *6*, 1170–1176.
- [103] M. van Gorp, T. van Heijnsbergen, G. van Ginkel, Y. K. Levine, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 4103–4111.
- [104] A. Penzkofer, J. Wiedmann, *Optics Communications* **1980**, *35*, 81–86.
- [105] Z. Gryczyński, A. Kawski, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1987**, *42*, 1396–1398.
- [106] P.-H. Chung, C. Tregidgo, K. Suhling, *Methods and Applications in Fluorescence* **2016**, *4*, 045001.
- [107] N. M. Winch, G. J. Smith, R. D. Breukers, D. H. Bhuiyan, A. J. Kay, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, S. G. Raymond, *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* **2016**, *15*, 1163–1169.
- [108] T. Wang, J. Zhang, W. Ma, Y. Luo, L. Wang, Z. Hu, W. Wu, X. Wang, G. Zou, Q. Zhang, *Solar Energy* **2011**, *85*, 2571–2579.
- [109] V. Sholin, J. D. Olson, S. A. Carter, *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 123114.

- [110] V. Kataria, D. S. Mehta, *Journal of Rare Earths* **2020**, DOI 10.1016/j.jre.2020.09.021.
- [111] O. I. Mičić, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas, A. J. Nozik, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4904–4912.
- [112] O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 4966–4969.
- [113] Norris, Bawendi, *Physical review. B Condensed matter* **1996**, *53*, 16338–16346.
- [114] S. J. Gallagher, P. C. Eames, B. Norton, *International Journal of Ambient Energy* **2004**, *25*, 47–56.
- [115] M. Lomascolo, A. Creti, G. Leo, L. Vasanelli, L. Manna, *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 418–420.
- [116] X. Wang, J. Zhang, A. Nazzal, M. Xiao, *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 162–164.
- [117] S. M. Reda, *Acta Materialia* **2008**, *56*, 259–264.
- [118] Rowan, B., Wilson, L., Richards, B. S., Jones, A. C., Moudam, O., & Robertson, N., Hrsg., Visible and near-infrared emitting lanthanide complexes for luminescent solar concentrators, **2009**.
- [119] O. Moudam, B. C. Rowan, M. Alamiry, P. Richardson, B. S. Richards, A. C. Jones, N. Robertson, *Chemical Communications* **2009**, 6649–6651.
- [120] G. Katsagounos, E. Stathatos, N. B. Arabatzis, A. D. Keramidas, P. Lianos, *Journal of Luminescence* **2011**, *131*, 1776–1781.
- [121] R. Reisfeld, Y. Kalisky, *Chemical Physics Letters* **1981**, *80*, 178–183.
- [122] R. Reisfeld, S. Neuman, *Nature* **1978**, *274*, 144–145.
- [123] R. Reisfeld, *Materials science and engineering* **1985**, *71*, 375–382.
- [124] I. Coropceanu, M. G. Bawendi, *Nano Letters* **2014**, *14*, 4097–4101.
- [125] L. J. Brennan, F. Purcell-Milton, B. McKenna, T. M. Watson, Y. K. Gun'ko, R. C. Evans, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 2671–2680.
- [126] D. L. Waldron, A. Preske, J. M. Zawodny, T. D. Krauss, M. C. Gupta, *Nanotechnology* **2017**, *28*, 095205.
- [127] R. F. Kubin, A. N. Fletcher, *Journal of Luminescence* **1982**, *27*, 455–462.
- [128] O. S. Wolfbeis, E. Furlinger, H. Kroneis, H. Marsoner, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* **1983**, *314*, 119–124.
- [129] S. G. Schulman, S. Chen, F. Bai, M. J. Leiner, L. Weis, O. S. Wolfbeis, *Analytica Chimica Acta* **1995**, *304*, 165–170.

- [130] G. Pagano, M. Guida, F. Tommasi, R. Oral, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2015**, *115*, 40–48.
- [131] T. S. Hauck, R. E. Anderson, H. C. Fischer, S. Newbigging, W. C. W. Chan, *Small* **2010**, *6*, 138–144.
- [132] R. Hardman, *Environmental health perspectives* **2006**, *114*, 165–172.
- [133] A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, M. Karakassides, E. P. Giannelis, *Small* **2008**, *4*, 455–458.
- [134] F. Mateen, M. Ahsan Saeed, J. Won Shim, S.-K. Hong, *Solar Energy* **2020**, *207*, 379–387.
- [135] Y. You, X. Tong, W. Wang, J. Sun, P. Yu, H. Ji, X. Niu, Z. M. Wang, *Advanced Science* **2019**, *6*, 1801967.
- [136] R. O. Al-Kaysi, T. Sang Ahn, A. M. Müller, C. J. Bardeen, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2006**, *8*, 3453–3459.
- [137] J. L. Banal, B. Zhang, D. J. Jones, K. P. Ghiggino, W. W. H. Wong, *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 49–57.
- [138] Y. Hong, *Methods and Applications in Fluorescence* **2016**, *4*, 022003.
- [139] R. W. Olson, R. F. Loring, M. D. Fayer, *Applied optics* **1981**, *20*, 2934–2940.
- [140] C. Haines, M. Chen, K. P. Ghiggino, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *105*, 287–292.
- [141] C.-H. Chou, M.-H. Hsu, F.-C. Chen, *Nano Energy* **2015**, *15*, 729–736.
- [142] J. L. Banal, H. Soleimaninejad, F. M. Jradi, M. Liu, J. M. White, A. W. Blakers, M. W. Cooper, D. J. Jones, K. P. Ghiggino, S. R. Marder, T. A. Smith, W. W. H. Wong, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 12952–12958.
- [143] M. Zettl, O. Mayer, E. Klampaftis, B. S. Richards, *Energy Technology* **2017**, *5*, 1037–1044.
- [144] V. Petrova-Koch, R. Hezel, A. Goetzberger, *High-efficient low-cost photovoltaics: Recent developments*, Springer, Berlin, **2009**.
- [145] Lumogen Red F 305 Datenblatt.
- [146] *The handbook of glass manufacture: A book of reference for the plant executive, technologists and engineer*, (Hrsg.: F. V. Tooley), Ashlee Publ, New York, NY, **1984**.
- [147] L. R. Wilson, B. S. Richards, *Applied optics* **2009**, *48*, 212–220.
- [148] A. Blaga, *Solar Energy* **1978**, *21*, 331–338.
- [149] W. Hanle, H. Kleinpoppen, A. Scharmann, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1958**, *13*, 64–72.

- [150] M. Grell, J. H. Wendorff, *Colloid and Polymer Science* **1994**, *272*, 1447–1456.
- [151] S. Mirershadi, F. Sattari, M. M. Saridaragh, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *186*, 365–372.
- [152] M. Grell, D. D. C. Bradley, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 895–905.
- [153] D. Frackowiak, R.-M. Ion, A. Waszkowiak, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 13154–13160.
- [154] Y. Matsuoka, *Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 1361–1366.
- [155] K. Yamaoka, M. Shimadzu, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1983**, *56*, 55–59.
- [156] R. Kreinhöfner, H. Reip, *Fette Seifen Anstrichmittel* **1961**, *63*, 855–862.
- [157] K. Hess, H. Kiessig, *Colloid and Polymer Science* **1953**, *130*, 10–19.
- [158] C. W. BUNN, *Nature* **1948**, *161*, 929–930.
- [159] W. Bergmann, *Werkstofftechnik 1: Struktureller Aufbau von Werkstoffen-Metallische Werkstoffe-Polymerwerkstoffe-Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2013**.
- [160] S. Krause, M. Neumann, M. Fröbe, R. Magerle, C. von Borczyskowski, *ACS Nano* **2016**, *10*, 1908–1917.
- [161] K. M. Gaab, C. J. Bardeen, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 4619–4626.
- [162] V. Nagarajan, E. T. Johnson, J. C. Williams, W. W. Parson, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 2297–2309.
- [163] B. P. Mehl, J. R. Kirschbrown, R. L. House, J. M. Papanikolas, *The journal of physical chemistry letters* **2011**, *2*, 1777–1781.
- [164] N. Hafi, M. Grunwald, L. S. van den Heuvel, T. Aspelmeier, J.-H. Chen, M. Zagrebelsky, O. M. Schütte, C. Steinem, M. Korte, A. Munk, P. J. Walla, *Nature Methods* **2014**, *11*, 579–584.
- [165] A. Graf, P. Liehm, C. Murawski, S. Hofmann, K. Leo, M. C. Gather, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 10298–10304.
- [166] M. Radziwon, G. Hernandez-Sosa, C. Lackner, H. Sitter, C. Simbrunner, *The Review of scientific instruments* **2014**, *85*, 103103.
- [167] S. Bode, C. C. Quentmeier, P.-N. Liao, N. Hafi, T. Barros, L. Wilk, F. Bittner, P. J. Walla, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 12311–12316.
- [168] A. Wehling, P. J. Walla, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 24510–24516.

- [169] D. Pfennig, A. Albrecht, J. Nowak, P. J. Walla, *Chemical Physics* **2020**, *538*, 110853.
- [170] G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, *Optics Communications* **1975**, *13*, 222–225.
- [171] G. Jones, W. R. Jackson, C. Y. Choi, W. R. Bergmark, *Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 294–300.
- [172] J. Olmsted, *Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*, 2581–2584.
- [173] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, *51*, L7–L21.
- [174] P. Vallotton, H. Vogel, *Journal of Fluorescence* **2000**, *10*, 325–332.
- [175] A. I. Chizhik, I. Gregor, B. Ernst, J. Enderlein, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 505–513.
- [176] N. Panchuk-Voloshina, R. P. Haugland, J. Bishop-Stewart, M. K. Bhalgat, P. J. Millard, F. Mao, W. Y. Leung, *The journal of histochemistry and cytochemistry : official journal of the Histochemistry Society* **1999**, *47*, 1179–1188.
- [177] A. I. Sulatskaya, A. A. Maskevich, I. M. Kuznetsova, V. N. Uversky, K. K. Turoverov, *PloS one* **2010**, *5*, e15385.
- [178] D. Hammler, A. Marx, A. Zumbusch, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse Germany)* **2018**, *24*, 15329–15335.
- [179] S. Burg, M. Cohen, M. Margulis, S. Roth, A. Danielli, *Applied Physics Letters* **2019**, *115*, 103702.
- [180] J. de Torres, P. Ghenuche, S. B. Moparthi, V. Grigoriev, J. Wenger, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2015**, *16*, 782–788.
- [181] Y. Wu, H. Ruan, R. Zhao, Z. Dong, W. Li, X. Tang, J. Yuan, X. Fang, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1800333.
- [182] P. I. Gordiichuk, D. Rimmerman, A. Paul, D. A. Gautier, A. Gruszka, M. Saller, J. W. de Vries, G.-J. A. H. Wetzelaer, M. Manca, W. Gomulya, M. Matmor, E. Gloukhikh, M. Loznik, N. Ashkenasy, P. W. M. Blom, M. Rögner, M. A. Loi, S. Richter, A. Herrmann, *Bioconjugate chemistry* **2016**, *27*, 36–41.
- [183] L. Wang, H. Ta, C. Ullal, F. Wang, C. Wang, G. Dong, *RSC Advances* **2017**, *7*, 11821–11826.
- [184] A. M. Smith, H. Duan, M. N. Rhyner, G. Ruan, S. Nie, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2006**, *8*, 3895–3903.
- [185] K. Kolmakov, V. N. Belov, J. Bierwagen, C. Ringemann, V. Müller, C. Eggeling, S. W. Hell, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse Germany)* **2010**, *16*, 158–166.
- [186] ATTO Rho11 Datenblatt, https://www.atto-tec.com/fileadmin/user_upload/Katalog_Flyer_Support/ATTO_Rho11.pdf, abgerufen am: 09.02.2021.

- [187] ATTO Rho12 Datenblatt, https://www.atto-tec.com/fileadmin/user_upload/Katalog_Flyer_Support/ATTO_Rho12.pdf, abgerufen am: 09.02.2021.
- [188] ATTO Rho13 Datenblatt, https://www.atto-tec.com/fileadmin/user_upload/Katalog_Flyer_Support/ATTO_Rho13.pdf, abgerufen am: 09.02.2021.
- [189] S. Wen, J. Zhou, P. J. Schuck, Y. D. Suh, T. W. Schmidt, D. Jin, *Nature Photonics* **2019**, *13*, 828–838.
- [190] K. A. Colby, J. J. Burdett, R. F. Frisbee, L. Zhu, R. J. Dillon, C. J. Bardeen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 3471–3482.
- [191] X.-F. Zhang, W. Guo, *The journal of physical chemistry. A* **2012**, *116*, 7651–7657.
- [192] X.-F. Zhang, H.-J. Xu, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1993**, *89*, 3347.
- [193] ATTO 520, ATTO-TEC, https://www.atto-tec.com/product_info.php?info=p138_atto-520.html, abgerufen am: 08.03.2021.
- [194] Alexa Fluor 568 NHS Ester, ThermoFisher Scientific, <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/A20003#/A20003>, abgerufen am: 08.03.2021.
- [195] Rhodamine 123, Sigma-Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/rhodamine123380826266970911?lang=de®ion=DE>, abgerufen am: 08.03.2021.
- [196] Solvent Green 7 Hydrat, Sigma-Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/16214?lang=de®ion=DE>, abgerufen am: 08.03.2021.
- [197] M. Wei, B. Kang, C. Sung, J. Mead, *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, *291*, 1307–1314.
- [198] K. Hatada, T. Shinozaki, K. Ute, T. Kitayama, *Polymer Bulletin* **1988**, *19*, 231–237.
- [199] I. Katime, L. C. Cesteros, J. R. Ochoa, *Polymer Bulletin* **1982**, *6*, 447–453.
- [200] A. Albrecht, D. Pfennig, J. Nowak, M. Grunwald, P. J. Walla, *Nano Select* **2020**, *1*, 525–538.
- [201] F. Dimroth, T. N. D. Tibbits, M. Niemeyer, F. Predan, P. Beutel, C. Karcher, E. Oliva, G. Siefer, D. Lackner, P. Fus-Kailuweit, A. W. Bett, R. Krause, C. Drazek, E. Guiot, J. Wasselin, A. Tauzin, T. Signamarcheix, *IEEE Journal of Photovoltaics* **2016**, *6*, 343–349.
- [202] American Society for Testing and Materials, Standard ASTM G-173-03. <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>, abgerufen am: 30.03.2021.

Anhang

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Apr 14, 2021

This Agreement between TU Braunschweig – Maximilian Willich ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5047560887027
License date	Apr 14, 2021
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Solar Energy
Licensed Content Title	Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells
Licensed Content Author	Sven Rühle
Licensed Content Date	Jun 1, 2016
Licensed Content Volume	130
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	9
Start Page	139
End Page	147
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of translations	1
Title	Entwicklung und Analyse eines neuen auf FRET basierten Lichtsammelsystems
Institution name	TU Braunschweig
Expected presentation date	Aug 2021
Portions	Figure 1 a,b
Specific Languages	Deutsch
Requestor Location	TU Braunschweig Hagenring 30 Braunschweig, 38106 Germany Attn: TU Braunschweig
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Apr 14, 2021

This Agreement between TU Braunschweig – Maximilian Willich ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5047570110101
License date	Apr 14, 2021
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Materials Today
Licensed Content Title	Quantum dots for next-generation photovoltaics
Licensed Content Author	Octavi E. Semonin, Joseph M. Luther, Matthew C. Beard
Licensed Content Date	Nov 1, 2012
Licensed Content Volume	15
Licensed Content Issue	11
Licensed Content Pages	8
Start Page	508
End Page	515
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of translations	1
Title	Entwicklung und Analyse eines neuen auf FRET basierten Lichtsammelsystems
Institution name	TU Braunschweig
Expected presentation date	Aug 2021
Portions	Figure 1
Specific Languages	Deutsch
Requestor Location	TU Braunschweig Hagenring 30 Braunschweig, 38106 Germany Attn: TU Braunschweig
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Apr 14, 2021

This Agreement between TU Braunschweig – Maximilian Willich ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	5047570813564
License date	Apr 14, 2021
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Advanced Energy Materials
Licensed Content Title	Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment
Licensed Content Author	Paul P. C. Verbunt, Michael G. Debije
Licensed Content Date	Dec 12, 2011
Licensed Content Volume	2
Licensed Content Issue	1
Licensed Content Pages	24
Type of Use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Title	Entwicklung und Analyse eines neuen auf FRET basierten Lichtsammelsystems
Institution name	TU Braunschweig
Expected presentation date	Aug 2021
Portions	Figure 19
Specific Languages	Deutsch
Requestor Location	TU Braunschweig Hagenring 30 Braunschweig, 38106 Germany Attn: TU Braunschweig
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Apr 14, 2021

This Agreement between TU Braunschweig – Maximilian Willich ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5047570903740
License date	Apr 14, 2021
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Renewable Energy
Licensed Content Title	The solar noise barrier project 4: Modeling of full-scale luminescent solar concentrator noise barrier panels
Licensed Content Author	Ádám Bognár,Suryadi Kusnadi,Lenneke H. Slooff,Chris Tzikas,Roel C.G.M. Loonen,Minne M. de Jong,Jan L.M. Hensen,Michael G. Debije
Licensed Content Date	May 1, 2020
Licensed Content Volume	151
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	9
Start Page	1141
End Page	1149
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of translations	1
Title	Entwicklung und Analyse eines neuen auf FRET basierten Lichtsammelsystems
Institution name	TU Braunschweig
Expected presentation date	Aug 2021
Portions	Figure 1b
Specific Languages	Deutsch
Requestor Location	TU Braunschweig Hagenring 30 Braunschweig, 38106 Germany Attn: TU Braunschweig
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	



Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells

Author: Frank Dimroth

Publication: IEEE Journal of Photovoltaics

Publisher: IEEE

Date: Jan. 2016

Copyright © 2016, IEEE

Thesis / Dissertation Reuse

The IEEE does not require individuals working on a thesis to obtain a formal reuse license, however, you may print out this statement to be used as a permission grant:

Requirements to be followed when using any portion (e.g., figure, graph, table, or textual material) of an IEEE copyrighted paper in a thesis:

- 1) In the case of textual material (e.g., using short quotes or referring to the work within these papers) users must give full credit to the original source (author, paper, publication) followed by the IEEE copyright line © 2011 IEEE.
- 2) In the case of illustrations or tabular material, we require that the copyright line © [Year of original publication] IEEE appear prominently with each reprinted figure and/or table.
- 3) If a substantial portion of the original paper is to be used, and if you are not the senior author, also obtain the senior author's approval.

Requirements to be followed when using an entire IEEE copyrighted paper in a thesis:

- 1) The following IEEE copyright/ credit notice should be placed prominently in the references: © [year of original publication] IEEE. Reprinted, with permission, from [author names, paper title, IEEE publication title, and month/year of publication]
- 2) Only the accepted version of an IEEE copyrighted paper can be used when posting the paper or your thesis on-line.
- 3) In placing the thesis on the author's university website, please display the following message in a prominent place on the website: In reference to IEEE copyrighted material which is used with permission in this thesis, the IEEE does not endorse any of [university/educational entity's name goes here]'s products or services. Internal or personal use of this material is permitted. If interested in reprinting/republishing IEEE copyrighted material for advertising or promotional purposes or for creating new collective works for resale or redistribution, please go to http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/rights_link.html to learn how to obtain a License from RightsLink.

If applicable, University Microfilms and/or ProQuest Library, or the Archives of Canada may supply single copies of the dissertation.



Data and Software

Access to or use of any data or software made available on this server ("Data") shall impose the following obligations on the user, and use of the Data constitutes user's agreement to these terms. The user is granted the right, without any fee or cost, to use or copy the Data, provided that this entire notice appears in all copies of the Data. Further, the user agrees to credit the U.S. Department of Energy (DOE)/NREL/ALLIANCE in any publication that results from the use of the Data. The names DOE/NREL/ALLIANCE, however, may not be used in any advertising or publicity to endorse or promote any products or commercial entities unless specific written permission is obtained from DOE/NREL/ ALLIANCE. The user also understands that DOE/NREL/ALLIANCE are not obligated to provide the user with any support, consulting, training or assistance of any kind with regard to the use of the Data or to provide the user with any updates, revisions or new versions thereof. DOE, NREL, and ALLIANCE do not guarantee or endorse any results generated by use of the Data, and user is entirely responsible for the results and any reliance on the results or the Data in general.

Die Anerkennung für die in Abbildung 34 verwendeten Daten für das Solarstrahlungsspektrum geht an das U.S. Department of Energy (DOE)/NREL/ALLIANCE.
Diese sind lizenziert nach CC BY 4.0.



Marketplace™

John Wiley & Sons - Books - License Terms and Conditions

This is a License Agreement between Maximilian Willich ("You") and John Wiley & Sons - Books ("Publisher") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by John Wiley & Sons - Books, and the CCC terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC.

Order Date	23-Apr-2021	Type of Use	Republish in a
Order license ID	1113984-1	Publisher	thesis/dissertation
ISBN-13	9783527683543 ⓘ	Portion	Wiley
			Image/photo/illustration

LICENSED CONTENT

Publication Title	Modern Biophysical Chemistry : Detection and Analysis of Biomolecules	Country	Germany
Author/Editor	Walla, Peter Jomo	Rightholder	John Wiley & Sons - Books
Date	07/08/2014	Publication Type	e-Book
Language	English		

REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Enter territories/countries	Germany
Number of images / photos / illustrations	1	Translation	Other translation needs
Format (select all that apply)	Print, Electronic	Enter languages	German
Who will republish the content?	Academic institution	Copies for the disabled?	No
Duration of Use	Life of current edition	Minor editing privileges?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Incidental promotional use?	No
Rights Requested	Main product	Currency	EUR
Distribution	Other territories and/or countries		

NEW WORK DETAILS

Title	Entwicklung und Analyse eines neuen auf FRET basierten Lichtsammelsystems	Institution name	TU Braunschweig
Instructor name	Peter Jomo Walla	Expected presentation date	2021-08-01

ADDITIONAL DETAILS

The requesting person /
organization to appear on
the license

Maximilian Willich

REUSE CONTENT DETAILS

Title, description or numeric reference of the portion(s)	Figure 1.11	Title of the article/chapter the portion is from	Chapter 1 "Basic Optical Principles"
Editor of portion(s)	N/A	Author of portion(s)	Walla, Peter Jomo
Volume of serial or monograph	N/A	Publication date of portion	2014-07-08
Page or page range of portion	half page		

PUBLISHER TERMS AND CONDITIONS

No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto. You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley material. This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process. In no instance may the total amount of Wiley Materials used in any Main Product, Compilation or Collective work comprise more than 5% (if figures/tables) or 15% (if full articles/chapters) of the (entirety of the) Main Product, Compilation or Collective Work. Some titles may be available under an Open Access license. It is the Licensors' responsibility to identify the type of Open Access license on which the requested material was published, and comply fully with the terms of that license for the type of use specified Further details can be found on Wiley Online Library <http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>.

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während meines akademischen Werdegangs begleitet und unterstützt haben.

Dabei gilt mein Dank vor allem meinem Doktorvater **Prof. Peter Jomo Walla** für seine Unterstützung in meiner Promotion, aber auch zuvor während meiner Masterarbeit. Desweiteren möchte ich mich bei **Prof. Christoph Jacob** bedanken für die Übernahme meines Zweitgutachtens.

Ich möchte mich auch bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen bedanken, die mich in der Promotion unterstützt haben. Daher bedanke ich mich bei **Manuel Hohgardt**, **Lucas Wegener**, **Lukas Münker**, **Julia Nowak**, **Xu Liu**, **Rainer Matis**, **Alexander Pieper**, **Nour Hafi**, **Daniel Gacek**, **Dominik Pfennig**, **Andreas Albrecht** und **Anja Brennecke**. Ein besonderer Dank gilt an dieser Stelle **Lucas Wegener**, der mich im Rahmen seiner Bachelorarbeit, Masterarbeit und als Hilfwissenschaftler tatkräftig am Ultrakurzeitspektroskopieaufbau unterstützt hat. Weiterhin möchte ich einen ganz besonderen Dank an **Alexander Pieper** aussprechen, der mich als Erster in dem Arbeitskreis betreut und integriert hat und mich innerhalb sowie auch außerhalb der akademischen Laufbahn stets motiviert hat. Der größte Dank gilt **Manuel Hohgardt**, der mich fernab meiner akademischen Laufbahn schon sehr lange als enger Freund begleitet und mich unterstützt.

Mein Dank gilt auch allen Studenten, die ich im Rahmen von Bachelorarbeiten, Masterarbeiten und Praktika betreuen durfte und die somit auch eine Hilfe beim Erreichen meines Promotionziels waren.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern **Hans-Joachim Willich** und **Maria Willich** für ihre Unterstützung herzlich bedanken sowie bei allen Freunden, die mich nach Rückschlägen immer wieder aufgebaut und motiviert haben.

Ich danke euch allen vom Herzen!

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name	Willich
Vorname	Maximilian
Adresse	Bültenweg 82, 38106 Braunschweig
Telefon	017682914512
E-Mail	maxwilli@tu-braunschweig.de
Geburtsdatum	22.02.1994
Geburtsort	Braunschweig

Schulbildung

2004	Gymnasium Raabeschule, Braunschweig
2005	Gymnasium Kleine Burg, Braunschweig
2009-2012	Gymnasium Martino-Katharineum, Braunschweig

Studium und berufliche Erfahrung

2012-2015	Bachelor Studiengang Chemie, TU Braunschweig
2015	Erlangung des B. Sc. Chemie
2015-2017	Master Studiengang Chemie, TU Braunschweig
2017	Erlangung des M. Sc. Chemie
2017-2021	Promotion im Bereich der Biophysikalischen Chemie, TU Braunschweig

Veröffentlichungen

M. M. Willich, L. Wegener, J. Vornweg, M. Hohgardt, J. Nowak, M. Wolter, C. R. Jacob, P. J. Walla, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2020**, DOI 10.1073/pnas.2019198117.

A. Pieper, M. Hohgardt, M. Willich, D.A. Gacek, N. Hafi, D. Pfennig, A. Albrecht, P. J. Walla, *Nature communications* **2018**, 666.

Besondere Kenntnisse und Qualifikationen

Muttersprache	Deutsch
1. Fremdsprache	Englisch (fließend)
2. Fremdsprache	Französisch (Grundkenntnisse)
PC-Kenntnisse	Word, Excel, Powerpoint, Latex, Blender, Citavi
Programmiersprachen	Java, Python